

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-107720

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

F01N 3/20  
F01N 3/02  
F01N 3/08  
F01N 3/10  
F01N 3/24  
F02D 41/04  
F02D 41/34  
F02M 25/07  
F02P 5/15

(21)Application number : 2000-031064

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : ONODERA HITOSHI  
HANAKI YASUNARI  
KANESAKA HIROYUKI  
KAMIJO MOTOHISA  
AKAMA HIROSHI  
KAMIKUBO MASANORI  
ITO JUNJI

(30)Priority

Priority number : 11219681 Priority date : 03.08.1999 Priority country : JP

(54) CATALYST FOR CONTROLLING EXHAUST EMISSION AND EXHAUST EMISSION CONTROL SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for controlling exhaust emission and an exhaust emission control system capable of efficiently controlling NOx, dispensing with making the air-fuel ratio of exhaust emission reach the theoretical air-fuel ratio-rich, without making the fuel consumption of an internal combustion engine worse and while removing oxygen poisoning in controlling the absorbed NOx.

SOLUTION: This catalyst for controlling exhaust emission includes solid reduced materials capable of being supplied non-periodically, NOx absorption materials and noble metals. This exhaust emission control system comprises the catalyst for controlling exhaust emission employed. The exhaust emission control system is provided with an NOx absorption control section comprising the NOx absorption materials and the noble metals combined and a solid reduced material supply means capable of supplying solid reduced materials non-periodically. Solid reduced materials are supplied to the NOx absorption control section timely to reduce composition derived from NOx for controlling.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for exhaust gas purification characterized by containing the granular reduction material which can be supplied at any time, an NOx absorber, and noble metals, and changing in the catalyst which purifies the exhaust gas discharged by the internal combustion engine.

[Claim 2] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 to which the above-mentioned granular reduction material can disperse by the flow of the above-mentioned exhaust gas, and has adhesion to the above-mentioned noble metals, and the above-mentioned NOx absorber is characterized by holding NOx in the above-mentioned exhaust gas in the form of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> or NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

[Claim 3] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 or 2 to which the above-mentioned granular reduction material is characterized by being a carbonaceous ingredient and/or a particulate.

[Claim 4] The catalyst for exhaust gas purification given in any one term of claims 1-3 characterized by the above-mentioned granular reduction material having the property to cancel oxygen poisoning-ization.

[Claim 5] The catalyst for exhaust gas purification given in any one term of claims 1-4 characterized by being at least one sort of elements chosen from the group to which the above-mentioned NOx absorber contains at least one sort of elements and/or the zeolite which were chosen from the group which consists of alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth elements, and the above-mentioned noble metals change from platinum, palladium, and a rhodium.

[Claim 6] The catalyst for exhaust gas purification given in any one term of claims 1-5 characterized by the air-fuel ratio of the above-mentioned exhaust gas being always in the Lean region.

[Claim 7] The NOx absorption purification section which is the exhaust gas purification system which grows into any one term of claims 1-6 using the catalyst for exhaust gas purification of a publication, and changes combining the NOx absorber of the constituents of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification, and noble metals, The granular reduction material supply means which can supply the granular reduction material of the constituents of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification at any time, The exhaust gas purification system characterized by what a preparation and the above-mentioned granular reduction material are supplied to the above-mentioned NOx absorption purification section from the above-mentioned granular reduction material supply means to desired timing, and is done for the reduction purification of the NOx origin component absorbed by the above-mentioned NOx absorber.

[Claim 8] The exhaust gas purification system according to claim 7 characterized by judging the time of the NOx presumption absorbed amount which the above-mentioned NOx origin component added an NOx absorbed amount presumption means to presume the amount absorbed by the above-mentioned NOx absorber, changed, and was computed by this NOx absorbed amount presumption means exceeding the specific value below the NOx saturation absorbed amount of the above-mentioned NOx absorber as the above-mentioned request timing.

[Claim 9] The exhaust gas purification system according to claim 7 or 8 characterized by for the above-mentioned granular reduction material being a particulate, and the above-mentioned granular reduction material supply means being an ignition timing lag means to which the lag of this internal combustion engine's ignition timing can be carried out.

[Claim 10] The exhaust gas purification system according to claim 7 or 8 characterized by for the above-mentioned granular reduction material being a particulate, and the above-mentioned granular reduction material supply means being an afterfire means which injects a fuel and may be again burned in a cylinder like this internal combustion engine's exhaust air line.

[Claim 11] The exhaust gas purification system according to claim 7 or 8 characterized by for the above-mentioned granular reduction material being a particulate, and the above-mentioned granular reduction material supply means being a means to control the amount of exhaust air reflux of exhaust gas.

[Claim 12] An exhaust gas purification system given in any one term of claims 9-11 characterized by supplying the above-mentioned particulate when the exhaust gas temperature which added an exhaust gas temperature detection means to detect the exhaust gas temperature of the above-mentioned NOx absorption purification section, changed, and was detected by this exhaust gas temperature detection means is lower than specific temperature.

[Claim 13] The exhaust gas purification system according to claim 12 characterized by adding an Air Fuel Ratio Control means to adjust the air-fuel ratio of the above-mentioned exhaust gas to SUTOIKI - Rich, and changing when the temperature by which detection was carried out [ above-mentioned ] is higher than specific temperature.

[Claim 14] An exhaust gas purification system given in any one term of claims 9-11 characterized by supplying the above-mentioned particulate when the load which added a load detection means to detect this internal combustion engine's load, changed, and was detected by this load detection means is lower than a specific load.

[Claim 15] The exhaust gas purification system according to claim 14 characterized by adding an Air Fuel Ratio Control means to adjust the air-fuel ratio of the above-mentioned exhaust gas to SUTOIKI - Rich, and changing when the load by which detection was carried out [ above-mentioned ] is more expensive than a specific load.

[Claim 16] An exhaust gas purification system given in any one term of claims 7-15 characterized by arranging a three way component catalyst for the upstream of the above-mentioned NOx absorption purification section, and growing into it.

[Claim 17] An exhaust gas purification system given in any one term of claims 7-16 characterized by supplying the fixed period above-mentioned particulate when the period when oxygen poisoning of the above-mentioned NOx absorption purification section is carried out exceeds the period set up beforehand.

[Claim 18] An exhaust gas purification system given in any one term of claims 7-17 characterized by arranging HC adsorption catalyst for the upstream of the above-mentioned NOx absorption purification section, and growing into it.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the catalyst for exhaust gas purification, and an exhaust gas purification system, and relates to the catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas purification system which can purify efficiently the nitrogen oxides (NOx) in the lean burn exhaust gas discharged by the detail from a lean burn engine etc. using predetermined granular reduction material and a predetermined nitrogen-oxides absorber further.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Generally, when the internal combustion engine is operated by Lean rather than theoretical air fuel ratio, in the conventional three way component catalyst, purification of NOx discharged becomes difficult. Then, the NOx absorption catalyst equipped with the NOx absorber which absorbs NOx discharged at the time of Lean operation is used. This NOx absorption catalyst absorbs NOx discharged when an air-fuel ratio is set as Lean with an NOx absorber, and an air-fuel ratio is set up more richly than theoretical air fuel ratio or it, the oxygen density in exhaust gas is low, and the hydrocarbons (HC) and carbon monoxide (CO) which are a reducing agent emit and purify absorbed NOx, when many.

**[0003]** However, the NOx absorber contained in an NOx absorption catalyst has a limitation in the absorbable amount of NOx, and if an air-fuel ratio is set as Lean and long duration operation is continued, NOx which was not absorbed will be discharged in atmospheric air as it is. Therefore, the Air Fuel Ratio Control approach which repeats the above-mentioned Lean operation and rich operation timely, and is operated is taken. Moreover, in order to make NOx absorbed by the NOx absorber emit and to purify, HC and CO of absorbed NOx and equivalent ratio are needed.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, in the above Air Fuel Ratio Control approaches, performing rich operation and supplying more HC and COs that NOx absorbed by the NOx absorber should be emitted and purified, increases an internal combustion engine's fuel consumption, and it has the technical problem that aggravation of fuel consumption is caused.

**[0005]** And HC and CO which are supplied at the time of operation more rich than theoretical air fuel ratio or it when the three way component catalyst has been arranged for the upstream of an NOx absorption catalyst for example, will be purified by the three way component catalyst arranged for the upstream, since supply of the reducing agent to NOx absorbed by the NOx absorber runs short rather than equivalent ratio, although NOx is emitted, the purification will become imperfect and NOx will be discharged in atmospheric air. Therefore, still a lot of [ when the three way component catalyst has been arranged ] fuels must be supplied to the upstream of the exhaust gas purification catalyst which has the function which absorbs NOx by Lean and emits NOx by theoretical air fuel ratio - Rich, an air-fuel ratio must be made rich, and aggravation of the above fuel consumption will be promoted further.

**[0006]** Moreover, although the technique of adding alkali metal directly to a fuel and raising the purification effectiveness of NOx in SAE980540 and JP,6-16817,B is indicated, when the potassium and sodium of alkali metal exist in a fuel, the technical problem that there is a possibility of this alkali metal carrying out thermal diffusion also inside cordierite, reacting chemically with a cordierite component, and destroying the crystal of cordierite occurs. By the thermal diffusion of this

alkali metal, the amount of thermal expansion of cordierite increases and the technical problem that there is an inclination which becomes weak under the effect of heat also occurs.

[0007] Furthermore, although the technique of adding alkali metal is also in exhaust gas, the technical problem that stable reservation of HC purification capacity at the time of a spike and SUTOIKI operation is difficult occurs. Although the alkali metal supported by the emission-gas-purification catalyst works as NOx occlusion material, it also has the effectiveness of acting on noble metals electronically and worsening HC invert ratio. Usually, although both balance is considered and a catalyst design is performed, if alkali metal is continuously supplied into exhaust gas, the aggravation cost of HC invert ratio differs for every operation hysteresis, finally, the component purification window of 3 yuan will be lost and the above-mentioned phenomenon will become remarkable.

[0008] Furthermore, when it continues using a catalyst by Lean operation, oxygen sticks to a catalyst front face, the reaction of NOx and HC is checked, and the technical problem that the engine performance is reduced occurs again. As an approach of canceling this oxygen adsorption poisoning, using rich operation, the oxygen under exhaust air is reduced to JP,5-312024,A and JP,5-312026,A, and the approach of carrying out reduction removal of the adsorption oxygen on the front face of a catalyst by the reduction component of HC and CO which increase to coincidence is indicated. However, an internal combustion engine's fuel consumption increases and performing rich operation is connected with worsening fuel consumption. And when the catalyst which has HC adsorption function, for example for the upstream of an NOx adsorption catalyst has been arranged, HC supplied from theoretical air fuel ratio or it at the time of rich operation will be adsorbed according to HC adsorption catalyst arranged for the upstream, and oxygen poisoning discharge of an NOx reduction catalyst front face becomes imperfect. Therefore, when HC adsorption catalyst has been arranged for the upstream of an exhaust gas purification catalyst with the function to return NOx, more fuels must be supplied, an air-fuel ratio must be made rich, and aggravation of fuel consumption will be caused as mentioned above.

[0009] The place which this invention is made in view of the technical problem which such a conventional technique has, and is made into the purpose is to offer the catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas purification system which can purify NOx efficiently, there being no need of making the air-fuel ratio of exhaust gas into theoretical air fuel ratio - Rich, on the occasion of purification of absorbed NOx, and not worsening an internal combustion engine's fuel consumption, and canceling oxygen poisoning.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the above-mentioned technical problem being solved by supplying specific granular reduction material to desirable suitable timing near an NOx absorber and the catalyst metal, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0011] That is, the catalyst for exhaust gas purification of this invention is characterized by containing the granular reduction material which can be supplied at any time, an NOx absorber, and noble metals, and changing in the catalyst which purifies the exhaust gas discharged by the internal combustion engine.

[0012] Moreover, the above-mentioned granular reduction material can disperse by the flow of the above-mentioned exhaust gas, and has adhesion to the above-mentioned noble metals, the above-mentioned NOx absorber is characterized by holding NOx in the above-mentioned exhaust gas in the form of NO<sub>3</sub>- or NO<sub>2</sub>-, and, as for the suitable gestalt of the catalyst for exhaust gas purification of this invention, it is desirable that the above-mentioned granular reduction material is a carbonaceous ingredient and/or a particulate in this case. Furthermore, it is desirable that the above-mentioned granular reduction material has the property to cancel oxygen poisoning-ization. In addition, with the catalyst for exhaust gas purification of this invention, the air-fuel ratio of the above-mentioned exhaust gas may always be in the Lean region.

[0013] Next, the exhaust gas purification system of this invention is an exhaust gas purification system which changes using the catalyst for exhaust gas purification like \*\*\*\*. The NOx absorber of the constituents of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification, and the NOx absorption purification section which changes combining noble metals, The granular reduction

material supply means which can supply the granular reduction material of the constituents of the above-mentioned catalyst for exhaust gas purification at any time, A preparation and the above-mentioned granular reduction material are supplied to the above-mentioned NOx absorption purification section from the above-mentioned granular reduction material supply means to desired timing, and it is characterized by what is done for the reduction purification of the NOx origin component absorbed by the above-mentioned NOx absorber.

[0014] Moreover, the above-mentioned NOx origin component adds an NOx absorbed amount presumption means to presume the amount absorbed by the above-mentioned NOx absorber, the suitable gestalt of the exhaust gas purification system of this invention changes, and it carries out judging the time of the NOx presumption absorbed amount computed by this NOx absorbed amount presumption means exceeding the specific value below the NOx saturation absorbed amount of the above-mentioned NOx absorber as the above-mentioned request timing as the description.

[0015] Furthermore, it is characterized by being the afterfire means which the above-mentioned granular reduction material is a particulate, and the above-mentioned granular reduction material supply means is an ignition timing lag means to which the lag of this internal combustion engine's ignition timing can be carried out, or other suitable gestalten of the exhaust gas purification system of this invention inject a fuel in a cylinder like this internal combustion engine's exhaust air line, and may be burned again.

[0016] Furthermore, the suitable gestalt of further others of the exhaust gas purification system of this invention adds an exhaust gas temperature detection means to detect the exhaust gas temperature of the above-mentioned NOx absorption purification section, changes, and when the exhaust gas temperature detected by this exhaust gas temperature detection means is lower than specific temperature, it is characterized by supplying the above-mentioned particulate again.

[0017] Moreover, other suitable gestalten of the exhaust gas purification system of this invention add a load detection means to detect this internal combustion engine's load, change, and when the load detected by this load detection means is lower than a specific load, they are characterized by supplying the above-mentioned particulate. In addition, in the exhaust gas purification system of this invention, a three way component catalyst may be arranged for the upstream of the above-mentioned NOx absorption purification section.

[0018] Furthermore, the suitable gestalt of further others of the exhaust gas purification system of this invention is characterized by supplying the fixed period above-mentioned particulate, when the period when oxygen poisoning of the above-mentioned NOx absorption purification section is carried out exceeds the period set up beforehand. In addition, in the exhaust gas purification system of this invention, HC adsorption catalyst may be arranged for the upstream of the NOx absorption purification section.

[0019]

[Function] In this invention, it is guessed that it is as follows at present although the purification mechanism of NOx in exhaust gas is not necessarily clear. That is, as shown in drawing 9, granular reduction material (typically carbon content) adheres to noble metals first. Moreover, in case exhaust gas is Lean, NOx in exhaust gas is absorbed and held mainly in the form of NO<sub>3</sub>- or NO<sub>2</sub>- at an NOx absorber. And the granular reduction material adhering to noble metals, and NO<sub>3</sub>- or NO<sub>2</sub>- which is held at the NOx absorber and which is the component of the NOx origin reacts, and nitrogen and a carbon dioxide are generated, thus NOx is purified. In addition, it is thought that the purification reaction in this case is what is mainly expressed with a degree type.

$2C+2NO_2 \rightarrow N_2+2CO_2$  --  $3C+2NO_3 \rightarrow N_2+3CO_2$  -- \*\* [0020] as mentioned above, in this invention, NOx (a detail NOx origin component) which the NOx absorber was made to absorb is emitted out of the NOx absorber concerned on the occasion of purification of NOx -- it is not necessary to make -- consequently, the air-fuel ratio of exhaust gas -- theoretical-air-fuel-ratio - the need made rich of adjusting is lost. Therefore, good NOx purification can typical always be realized with the Lean condition, without controlling especially the air-fuel ratio of exhaust gas, taking into consideration the NOx saturation absorbed amount of an NOx absorber, if granular reduction material predetermined to suitable timing is supplied.

[0021] Moreover, from this invention persons' knowledge, it had also become clear that it could use as reduction material which cancels catalyst oxygen poisoning, and the above-mentioned granular

reduction material showed the discharge mechanism to drawing 1. That is, in the Lean air-fuel ratio field, at the time of usual, it reacts, as HC illustrated with NO<sub>x</sub> and O<sub>2</sub> by the catalyst bed, and NO<sub>x</sub> is purified with the so-called Lean NO<sub>x</sub> catalyst (drawing 1 a). However, if such a condition continues, O<sub>2</sub> will stick to a catalyst front face, oxygen poisoning will arise, the reaction of NO<sub>x</sub> and HC will be checked (drawing 1 b), and the NO<sub>x</sub> purification engine performance will fall. On the other hand, the granular reduction material represented by the particulate component is supplied, and it is made to adhere to a catalyst in this invention. Thus, SOF (organic solvent extractives) which decomposes from low temperature and generates HC is contained in the particulate component adhering to a catalyst, and HC generated from now on carries out reaction consumption of O<sub>2</sub>, and cancels oxygen poisoning of a catalyst. Moreover, a lifting and oxygen poisoning are canceled for the catalyst and combustion reaction with which the amount of [, such as soot contained in a particulate component, ] carbon is in contact similarly, and a catalyst front face is returned (drawing 1 c).

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the catalyst for exhaust gas purification of this invention is explained to a detail. Like \*\*\*\*, the catalyst for exhaust gas purification of this invention contains granular reduction material, an NO<sub>x</sub> absorber, and noble metals.

[0023] although it will not be what is limited especially if granular reduction material has reducibility and it can exist stably by the solid state in the target exhaust gas here -- an exhaust gas style -- to some extent -- a flight -- it is movable and what has adhesion to noble metals is desirable. Moreover, since the starting granular reduction material is consumed by the purification reaction of NO<sub>x</sub>, it requires that it can supply at any time. Although various carbonaceous ingredients, a particulate, etc. can be illustrated, if the simple nature of supply in exhaust gas is taken into consideration, the thing of these fuel origins of also striking is desirable, and, specifically, can use a particulate (parts for carbon and SOF(s), such as soot) suitably especially.

[0024] Furthermore, as for the above-mentioned granular reduction material, it is desirable that oxygen poisoning which the NO<sub>x</sub> purification catalyst component of the catalyst for exhaust gas purification of this invention received can be canceled. If it continues using the NO<sub>x</sub> purification catalyst usual in the Lean region like \*\*\*\*, oxygen will stick to a catalyst front face and the reaction of NO<sub>x</sub> and HC will be checked. However, if the above-mentioned granular reduction material is supplied to the catalyst for exhaust gas purification of this invention HC is generated by decomposing SOF contained in the particulate which adhered to especially the above-mentioned catalyst among the above-mentioned granular reduction material. Since the oxygen with which this HC stuck to the above-mentioned catalyst front face is returned to water (H<sub>2</sub>O) or a carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and oxygen poisoning is canceled, the life of the catalyst for exhaust gas purification of this invention can also be lengthened. Without performing purification of NO<sub>x</sub> by HC generated from such above-mentioned granular reduction material at the time of low exhaust gas temperature and low loading, and setting up an air-fuel ratio richly, NO<sub>x</sub> can be purified and fuel consumption effectiveness can also be maintained.

[0025] The ingredient which can, on the other hand, absorb and hold NO<sub>x</sub> in exhaust gas in the form of NO<sub>3</sub>- or NO<sub>2</sub>- as an NO<sub>x</sub> absorber is desirable, and what performs this absorption in the Lean region is good. However, unlike what is used for the conventional NO<sub>x</sub> occlusion and catharsis, it is not necessary to emit absorbed NO<sub>x</sub> into exhaust gas (gaseous phase) in a theoretical-air-fuel-ratio (SUTOIKI) - rich region. Therefore, the catalyst for exhaust gas purification of this invention realizes good NO<sub>x</sub> purification also to the exhaust gas from the internal combustion engine always operated in the Lean region, and demonstrates the outstanding exhaust gas purification engine performance.

[0026] As an example of the above-mentioned NO<sub>x</sub> absorber, the oxide of the element concerning the combination of a zeolite, alkali metal and alkaline earth metal or rare earth elements, and such arbitration, especially these elements can be mentioned. Specifically about a zeolite, Y mold, an L type, mordenite, a MFI zeolite, Cu-zeolite that supported the metal to these zeolites are mentioned. Moreover, about alkali metal and an alkaline earth metal, a potassium (K), sodium (Na), a lithium (Li), alkali metal like caesium (Cs) and these oxide, barium (Ba), alkaline earth metals like calcium (calcium) and these oxide, a lanthanum (La), rare earth elements like an yttrium (Y), and these oxide



are mentioned, and it can use for arbitration by this invention combining these two or more sorts. In the catalyst for exhaust gas purification of this invention, by for example making the above-mentioned alkali metal etc. support in a catalyst coat layer etc., the above-mentioned alkali metal etc. can be fixed only on a catalyst, and diffusion of the alkali metal to the KODI light which is an example of support etc. can be prevented. If it does in this way, the bad influence to the catalyst by the above things for which alkali metal is directly added to a fuel is avoidable.

[0027] Moreover, as noble metals, the complex element of the platinum (Pt) usually used for a three way component catalyst, palladium (Pd) or rhodiums (Rh), and such arbitration can be used.

[0028] Next, the exhaust gas purification system of this invention is explained to a detail.

(1) Like \*\*\*\*, the exhaust gas purification system of this invention is equipped with the above-mentioned NOx absorber, the NOx absorption purification section containing noble metals, and the granular reduction material supply means that can supply the above-mentioned granular reduction material intentionally at any time.

[0029] Here, although explanation detailed about the NOx absorption purification section is omitted, it has the catalyst which supports an NOx absorber, noble metals, and other additives to integral-construction mold support, such as honeycomb-like monolith support, typically through the porosity base material which has high specific surface area, such as an alumina, and changes. On the other hand, as a granular reduction material supply means, especially if above-mentioned granular reduction material can be supplied to the above-mentioned NOx absorption purification section, it is not limited, and the suitable container connected with feeding and/or the suction means against the target exhaust gas system may be filled up with various granular reduction material.

[0030] Moreover, in this invention, as a suitable gestalt of a granular reduction material supply means, a particulate supply means to use a particulate as granular reduction material can be mentioned, and this particulate supply means can consist of an internal combustion engine, especially an automobile engine, without installing a special member. For example, a particulate can be supplied into the exhaust gas by carrying out the lag of the target internal combustion engine's ignition timing. Moreover, a particulate can be supplied into exhaust gas also by injecting a fuel and making it burn again in a cylinder like an exhaust air line. Therefore, the element and member which can perform such control function as a particulate supply means.

[0031] Moreover, since particulate supply receives effect also in exhaust gas temperature, it is also possible to adjust the temperature of exhaust gas and to control particulate supply by to flow back the above-mentioned exhaust gas and the so-called EGR. It is desirable to add a temperature detection means by which the temperature of object exhaust gas can be detected, in using such a particulate supply means, and when detection temperature is lower than the temperature (henceforth "PM existence temperature") to which a particulate may exist stably in exhaust gas, controlling to supply a particulate is desirable.

[0032] In addition, if the load concerning an internal combustion engine increases, an inhalation air content will increase, the amount of exhaust gas and NOx concentration will increase, the particulate amount of supply will also increase, but if a superfluous particulate is supplied to remainder, the above-mentioned NOx absorption purification section which is a catalyst may carry out blinding, or the particulate which was not able to be consumed may be emitted into atmospheric air. Therefore, when using a particulate detection means, when a detection load is lower than the load value (henceforth "PM non-emitted load") which does not emit a particulate, controlling to supply a particulate is desirable [ it is desirable to add an internal combustion engine's load detection means, and ].

[0033] In the suitable gestalt of this invention, control of the particulate supply for the above NOx purification also turns into control of the particulate supply for oxygen poisoning discharge at coincidence. Therefore, parts for carbon and SOF(s), such as HC generated from the particulate supplied by the various above control and soot, can cancel oxygen poisoning of the catalyst for exhaust gas purification of this invention by returning the oxygen adhering to the above-mentioned catalyst front face, or causing a combustion reaction etc.

[0034] (2) In the exhaust gas purification system of this invention, supply granular reduction material to the NOx absorption purification section from a granular reduction material supply means to desired timing, and carry out reduction purification of the NOx origin component absorbed by the



NOx absorption purification section.

[0035] The time when NOx should be purified as "desired timing" is said here, the time of carrying out reduction purification of the NOx origin component absorbed by the NOx absorber of the NOx absorption purification section is meant, and the time of the NOx origin component absorbed amount (the amount of accumulation) of an NOx absorber reaching the saturation absorbed amount is said that it should specifically avoid that NOx in exhaust gas is emitted into atmospheric air. The analysis about the NOx absorber to be used can determine beforehand this NOx origin component saturation absorbed amount (it abbreviates to an "NOx saturation absorbed amount" hereafter), and the NOx origin component absorbed amount at the time of arbitration can also be presumed, and, actually, the timing of the above-mentioned request is determined by contrast with the presumed NOx origin component absorbed amount (it abbreviates to an "NOx presumption absorbed amount" hereafter), and the above-mentioned NOx saturation absorbed amount. Typically, the time of an NOx presumption absorbed amount exceeding the specific value below an NOx saturation absorbed amount is adopted as desired timing that NOx emission into atmospheric air should be avoided certainly.

[0036] As the term of the above-mentioned operation explained, the granular reduction material supplied to the NOx absorption purification section to the above timing adheres to noble metals, as shown in the NOx origin component and degree type which are held at the NOx absorber, it reacts, it generates nitrogen and a carbon dioxide, and purifies NOx in exhaust gas. In addition, it is not necessary to control the air-fuel ratio of exhaust gas to SUTOIKI - Rich as above-mentioned in the case of this purification.

$C+2\ NO\rightarrow N_2+CO_2$  --  $2C+2NO_2\rightarrow N_2+2CO_2$  -- \*\* (main reaction)

$3C+2NO_3\rightarrow N_2+3CO_2$  -- \*\* (main reaction)

[0037] As mentioned above, although the exhaust gas purification system of this invention demonstrates the good purification engine performance even if the target internal combustion engine's exhaust gas is always Lean, it is also possible to add an Air Fuel Ratio Control means to adjust the air-fuel ratio of exhaust gas to SUTOIKI - Rich. When the exhaust gas temperature detected by the temperature detection means installed additionally is higher than PM existence temperature, or when the load detected by the load detection means installed additionally is more expensive than PM non-emitted load as this Air Fuel Ratio Control means when a particulate supply means is adopted as a granular reduction material supply means, what operates so that an air-fuel ratio may be adjusted to SUTOIKI - Rich is suitable. Since exhaust gas is made SUTOIKI - Rich by the unescapable pre-heating in internal combustion engines, such as an automobile, acceleration, full load running, etc. and all or a part of absorption NOx may be purified in the meantime when the NOx absorber and the noble metals which add this Air Fuel Ratio Control means, absorb NOx in exhaust gas in the above-mentioned NOx purification absorption section in the Lean region, and emit Absorption NOx by SUTOIKI - Rich are used, it becomes possible to reduce the supplying frequency of granular reduction material mentioned above.

[0038] Furthermore, in the exhaust gas purification system of this invention, it is possible to install a three way component catalyst in the exhaust gas upstream of the NOx absorption purification section, and the purification effectiveness of exhaust gas can be further improved by this addition installation. Moreover, in the purification system of this invention, even if HC, CO, H<sub>2</sub>, etc. in the exhaust gas needed for NOx reduction are consumed in a three way component catalyst in this case, since granular reduction material is certainly supplied to the NOx absorption purification section like \*\*\*\*, trouble is not caused to returning the absorbed NOx origin component.

[0039] (3) In the exhaust gas purification system of this invention, when the period when oxygen poisoning of the NOx absorption purification section is carried out exceeds the period set up beforehand, supply a fixed period particulate, and return and burn the oxygen which stuck to the catalyst front face of the NOx absorption purification section.

[0040] Here, when "the time of exceeding the period set up beforehand" means the time of exceeding the catalyst oxygen poisoning allowed time found in the experiment in advance and this period passes, oxygen poisoning discharge actuation of the catalyst of the above-mentioned NOx absorption purification section is performed.

[0041] Furthermore, in the exhaust gas purification system of this invention, it is possible to arrange

HC adsorption catalyst for the upstream of the NOx absorption purification section. HC which stuck to the above-mentioned HC adsorption catalyst at the time of catalyst low temperature is emitted in a catalyst warming-up process, and can improve further the effectiveness of NOx purification and catalyst oxygen poisoning discharge by flowing into the down-stream above-mentioned NOx absorption purification section. Moreover, in the purification system of this invention, even if the above-mentioned HC adsorption catalyst is adsorbed in HC or HC emitted after catalyst warming up is consumed before catalyst warming up in the NOx absorption purification section at NOx reduction in this case, since granular reduction material is certainly purified by the NOx absorption purification section like \*\*\*\*, trouble is not caused to canceling catalyst oxygen poisoning.

[0042]

[Example] Hereafter, with reference to a drawing, an example explains the exhaust gas purification system of this invention to a detail further.

[0043] Drawing 2 is the block diagram showing an example of the internal combustion engine which applied the exhaust gas purification system of this invention. this drawing -- setting -- a sign 1 -- an internal combustion engine and 2 -- a piston and 3 -- in a combustion chamber and 4, a suction port and 7 show an exhaust valve and, as for an ignition plug and 5, 8 shows an exhaust air port, as for an inlet valve and 6. The suction port 6 is connected with the surge tank 10 through the corresponding branch pipe 9. Moreover, the surge tank 10 is connected with the air cleaner 13 through the air intake duct 11 and the air flow meter 12, and the throttle valve 14 is arranged at the air intake duct 11. Furthermore, a fuel injection valve 15 is arranged at the cylinder head of an internal combustion engine body, and the fuel injected has the composition of being injected directly into a combustion chamber 3. On the other hand, the exhaust air port 8 is connected with the NOx absorption purification section 18 which has NOx absorption / purification function through an exhaust manifold 16 and an exhaust pipe 17. In addition, the NOx absorption purification section 18 contains an NOx absorber and noble metals as mentioned above.

[0044] The electronic control unit had ROM, RAM, and CPU, and is equipped with input port and an output port. An air flow meter 12 generates the output voltage proportional to an inhalation air content, the AD translation of this output voltage is carried out, and it is inputted into input port. The temperature sensor 19 which generates the output voltage proportional to exhaust gas temperature is arranged, the AD translation of the output voltage from this temperature sensor 19 is carried out to the above-mentioned NOx absorption purification section 18, and it is inputted into it to input port. The rotation sensor 20 for detecting an internal combustion engine's 1 rotational frequency is connected to input port. Moreover, the air-fuel ratio sensor 21 is connected to the exhaust pipe manifold 16, the AD translation of the output voltage of this air-fuel ratio sensor 21 is carried out, and it is inputted into input port. The air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the NOx absorption purification section 18 which has an NOx absorption function with this output voltage can be known. In addition, from an output port, a control signal is transmitted to an ignition plug 4 and a fuel injection valve 15 through a corresponding drive circuit.

[0045] Usually, the stage when a fuel is injected from a fuel injection valve in an internal combustion engine as showed drawing 2, i.e., fuel injection timing, (TK) is for example, degree type  $TK = TP \times K$ . -- It is computed by \*\* (TP in a formula shows basic fuel injection timing, and K shows a correction factor). the air-fuel ratio of the gaseous mixture by which the basic fuel injection timing TP is supplied in an internal combustion engine's cylinder here -- theoretical air fuel ratio -- \*\* -- fuel injection timing required to carry out is expressed. Moreover, the basic fuel injection timing TP is beforehand called for by experiment, and is memorized in the map format shown in drawing 3 by ROM in an electronic control unit as a function of the inhalation air content Q used as an engine load, and the engine rotational frequency N.

[0046] The above-mentioned correction factor K is used in order to control the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied. That is, in the case of  $K = 1.0$ , in the above-mentioned \*\* type, the gaseous mixture supplied serves as theoretical air fuel ratio. Moreover, the air-fuel ratio of the gaseous mixture which will be supplied if set to  $K < 1.0$  becomes larger than theoretical air fuel ratio, and it becomes Lean, and if this is set to  $K > 1.0$  on the contrary, the gaseous mixture supplied will become small and will become rich from theoretical air fuel ratio.

[0047] Moreover, this correction factor is controlled according to an internal combustion engine's

operational status. Drawing 4 shows the schematic diagram of control of the above-mentioned correction factor K. In drawing 4, as for a correction factor, an internal combustion engine is set to  $K > 1.0$  into pre-heating, and a correction factor K falls as engine water temperature rises. After engine pre-heating is completed, a correction factor K is set to  $K < 1.0$ , and the air-fuel ratio of gaseous mixture is maintained by Lean. Moreover, when acceleration operation is performed, a correction factor K is set to  $K \geq 1.0$  according to the load. Furthermore, if an engine becomes operation of a full load, a correction factor K will be set to  $K > 1.0$ . Therefore, in the internal combustion engine about this example, the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied will be maintained [ that it is under / acceleration and full-load-running / except ] by Lean among pre-heating.

[0048] With this conventionally well-known NOx occlusion purification system and equipment, if the case where a well-known exhaust gas purification system is conventionally applied to the above internal combustion engines here is taken into consideration, when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the catalyst for exhaust gas purification (especially NOx occlusion purification mold catalyst) from an internal combustion engine is Lean, NOx will be absorbed by the NOx absorber and NOx which the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas absorbed theoretical air fuel ratio or when rich will be emitted. Therefore, with the conventional NOx occlusion purification mold catalyst, the time of acceleration of an internal combustion engine and the air-fuel ratio of exhaust gas which flows at the full load running time [ an air-fuel ratio ] will emit and purify absorbed NOx, theoretical air fuel ratio or when rich.

[0049] However, when the frequency where acceleration of an internal combustion engine and full load running are performed during actual transit is low, even if an exhaust gas purification catalyst (NOx occlusion purification mold catalyst) carries out emission purification of absorbed NOx, sufficient NOx emission cannot be performed, but absorption of NOx will be in a saturation state, and absorption of NOx becomes impossible substantially as a result. Then, when the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied is Lean conventionally, the approach of urging emission purification of absorbed NOx is taken by making an air-fuel ratio rich periodically and compulsorily. However, by starting periodic rich-ization, fuel consumption increased and had caused aggravation of fuel consumption as a result.

[0050] On the other hand, in the exhaust gas purification system which is this example, drawing 5 (particulate (PM which is an example of granular reduction material at the NOx absorption purification section 18 while the air-fuel ratio of the gaseous mixture which flows into the above-mentioned NOx absorption purification section 18 continued, Lean was maintained and the air-fuel ratio maintained Lean's condition, as shown in A)) is supplied. Or as shown in drawing 5 (B), while the air-fuel ratio had maintained Lean's condition a little again, a particulate is supplied to the NOx absorption purification section 18. During actual transit, it is a constant-speed run state and that to which drawing 5 (A) delayed ignition timing, and drawing 5 (B) are equivalent to the thing which made it inject again. In the NOx absorption purification section 18 and a detail, it functions as a reducing agent and the particulate adhering to noble metals purifies the absorbed NOx origin component, as mentioned above (refer to drawing 9). Therefore, a part for absorbed NOx can be purified, without according to the exhaust gas purification system of this example, making rich the air-fuel ratio of the flowing gaseous mixture, and sacrificing fuel consumption.

[0051] Next, supply control of the granular reduction material in this example is explained to a detail. In this example, although it is not necessary to install a member special as a granular reduction material supply means in order to use a particulate as granular reduction material, the following particulate supply control and an internal combustion engine's operation control are carried out.

[0052] It is desirable to face to perform this particulate supply control, to presume the NOx absorbed amount of the NOx absorber contained in the NOx absorption purification section 18, and to perform various processings on the basis of this NOx presumption absorbed amount and the NOx saturation absorbed amount of the NOx absorber concerned. Here, the amount of NOx absorbed by the NOx absorber is proportional to the amount of the exhaust gas discharged by the internal combustion engine, and the NOx concentration in the exhaust gas. Moreover, the amount of this exhaust gas is proportional to an inhalation air content, and NOx concentration is proportional to an internal

combustion engine's load. Therefore, presumption of the above-mentioned NOx absorbed amount can be performed from the accumulation value of the product an inhalation air content and an internal combustion engine's load. In addition, although it is simplified further and an NOx absorbed amount is presumed with the accumulation value of an engine rotational frequency in the exhaust gas purification system of this example, the measurement monitor means of this engine rotational frequency functions as an NOx absorbed amount presumption means.

[0053] Drawing 6 is a flow chart which shows an example of the particulate supply control in this example, and shows the interruption routine performed to desired timing in the exhaust gas purification system of this example. In addition, processing activation of this routine is carried out by the operation in the above-mentioned electronic control unit according to the data signal from the temperature sensor 19 and the rotation sensor 20 which were shown in drawing 2, or an air flow meter 12. In this drawing, it is first distinguished at step 100 whether it has whether the correction factor K to the basic fuel injection timing TP is smaller than 1.0 and the Lean air-fuel ratio. At the time of  $K < 1.0$ , i.e., the Lean air-fuel ratio, it progresses to step 101, and the current engine rotational frequency NE is added to accumulation value  $\sigma_{NE}$  of an engine rotational frequency, and it is set to new accumulation value  $\sigma_{NE}$ .

[0054] Next, it progresses to step 102 and it is distinguished whether  $\sigma_{NE}$  is larger than the value SNE defined beforehand. This SNE is beforehand calculated by experiment and shows the accumulation value of the engine rotational frequency equivalent to the specific value below the NOx saturation absorbed amount of the NOx absorber concerned (henceforth an "NOx semi-saturation absorbed amount"). In addition, an NOx saturation absorbed amount is changed with temperature, and this SNE also considers temperature conditions. Moreover, although it will be satisfactory if the above-mentioned NOx semi-saturation absorbed amount is a value below an NOx saturation absorbed amount, 50 - 80% of value of the above-mentioned NOx saturation absorbed amount is usually adopted that the emission which is not purified [ NOx ] to the inside of atmospheric air should be avoided certainly. A processing cycle is completed at the time of  $\sigma_{NE} \leq SNE$ , i.e., when the NOx presumption absorbed amount at the time is below an NOx semi-saturation absorbed amount, and when the NOx presumption absorbed amount of the time of  $\sigma_{NE} > SNE$ , at i.e., the time, exceeds an NOx semi-saturation absorbed amount, it progresses to step 103.

[0055] At step 103, it is distinguished whether it is smaller than the defined temperature T1 with exhaust gas temperature T at the time. A processing cycle is ended at the time of  $T \geq T1$ , and it progresses to step 104 at the time of  $T < T1$ . In addition, although temperature T1 is equivalent to PM existence temperature mentioned above, typically, it is 550-650 degrees C. At step 104, it is distinguished whether it is larger than the defined value Q1 with an internal combustion engine's inhalation air content Q. A processing cycle is ended at the time of  $Q \geq Q1$ , and the NOx purification flag by the particulate component is set at the time of  $Q < Q1$ . In addition, the inhalation air content Q1 is equivalent to PM non-emitted load mentioned above. Moreover, in this example, although the inhalation air content Q1 is detected by the air flow meter 12, it is detectable with accelerator opening.

[0056] And if an NOx purification flag is set, a particulate will be supplied to the NOx absorption purification section 18, and NOx absorbed by the NOx absorber will be purified by using as a reducing agent the particulate which adhered here so that it may mention later (step 105). In addition, by particulate supply, Lean's degree becomes weaker and, so to speak, the air-fuel ratio of exhaust gas usually serves as weak Lean. Then, at step 106, the increment of counted value C is carried out only for 1. Moreover, at step 106, it is distinguished whether counted value C became larger than a certain defined value C0. A manipulation routine is completed at the time of  $C \leq C0$ , at the time of  $C > C0$ , it progresses to step 108 and the NOx purification flag by the particulate is reset.

[0057] If an NOx purification flag is reset at step 108, particulate supply will be completed and the air-fuel ratio of the gaseous mixture (exhaust gas) which flows into the NOx absorption purification section 18 will return to the Lean air-fuel ratio before an NOx purification flag set (so to speak strong Lean). And it progresses to step 109, and accumulation engine-speed  $\sigma_{NE}$  and counted value C are set to 0, and end this routine after that.

[0058] On the other hand, when judged as  $K \geq 1.0$  in the original step 100 (i.e., when the air-fuel

ratio of the gaseous mixture which flows into the NOx absorption purification section 18 is rich), it progresses to step 110. At step 110, it is distinguished by having been set with the condition of  $K \geq 1.0$  whether carried out time amount continuation. When [ that there is a condition of  $K \geq 1.0$  / at which time amount continuation was not carried out ] set, a processing cycle is ended, when [ that there is a condition of  $K \geq 1.0$  / at which time amount continuation was carried out ] set, it progresses to step 110, and accumulation rotational frequency  $\sigma_{NE}$  is set to 0. since it is judged whether NOx emission purification in SUTOIKI by acceleration operation of an internal combustion engine etc. - a rich region came out enough, and there was by processing of such steps 100, 110, and 111 -- as the NOx absorber of the NOx absorption purification section 18 -- the Lean region -- NOx - absorbing -- SUTOIKI- it is rich, and when the ingredient which emits Absorption NOx is used, unnecessary particulate supply can be omitted. [ any ]

[0059] Next, the operation control of the internal combustion engine relevant to the particulate supply in the exhaust gas purification system of this example is explained to a detail. Drawing 7 shows the calculation routine of the fuel injection timing TK about the above-mentioned \*\* type, and expresses the flow chart of lag-ized control of ignition timing. In this drawing, the basic fuel injection timing TP is computed at step 200 from the map shown in drawing 3 . Next, in step 201, it is distinguished whether an internal combustion engine should perform Lean combustion. When [ at which Lean combustion should be performed ] not coming out, it progresses to step 202 at the time of a warm-up, acceleration operation, and full load running.

[0060] A correction factor K is computed at step 202. When it is an internal combustion engine at the pre-heating operation time, a correction factor K turns into a function of an internal combustion engine's cooling water temperature. Therefore, K will become small if cooling water temperature becomes high in  $K \geq 1.0$ . Moreover, it considers as a correction factor  $K \geq 1.0$  at the time at the time of acceleration operation. Furthermore, a correction factor is set to  $K > 1.0$  when it is an internal combustion engine at the full-load-running time. Next, a correction factor K is set to  $K_t$  in step 203. Furthermore, fuel-injection-timing  $TK = TP \times K_t$  is computed in step 204. Thereby, the gaseous mixture discharged by the internal combustion engine serves as theoretical air fuel ratio or Rich.

[0061] On the other hand, when it is distinguished that it is in the condition that Lean combustion should be performed, in step 201, it progresses to step 205. In step 205, it is referred to as  $K < 1.0$ , a correction factor K is set to  $K_t$  in step 206, and a correction factor progresses to step 207. In step 207, it is distinguished whether the NOx purification flag by the particulate is set. When the NOx purification flag by the particulate is not set, it progresses to step 204. Therefore, the gaseous mixture by which an internal combustion engine is discharged serves as Lean.

[0062] the fuel progress to step 208 and according to an internal combustion engine's ignition plug 4 on the other hand, if the NOx purification flag by the particulate is set, when being distinguished in step 207 -- the ignition timing ADV to gaseous mixture sets it as the ignition timing ADV1 set up beforehand -- having -- ignition timing -- a lag -- the gaseous mixture-izing [ gaseous mixture ] and discharged -- a particulate is generated in inside. A particulate is supplied to the NOx absorption purification section 18 mentioned above by this, the particulate adhering to noble metals serves as a reducing agent, and NOx absorbed by the NOx absorber is purified (refer to drawing 9 ).

[0063] Next, other examples of the internal combustion engine operation control about particulate supply are explained. Drawing 8 shows the calculation routine of fuel injection timing TK, injects a fuel again in a cylinder and shows the flow chart of the control which burns this fuel. The processing as the flow chart of drawing 7 that steps 200-206 are the same is made.

[0064] In step 207, if the NOx purification flag by the particulate is set, when being distinguished, it progresses to step 208 and  $K_t$  is set as the correction factor  $K_{ta}$  for injecting a fuel further after ignition termination to  $K_t$  at the time of Lean operation. the gaseous mixture which a fuel is injected and burned again by this, and is discharged -- a particulate is generated in inside. Consequently, a particulate is supplied to the NOx absorption purification section 18 as well as the processing shown in drawing 7 , the particulate adhering to noble metals serves as a reducing agent, and NOx absorbed by the NOx absorber is purified.

[0065] Next, the operation control of the internal combustion engine relevant to discharge of catalyst-poisoning-izing in the exhaust gas purification system of this invention is explained to a detail. Drawing 10 is the block diagram showing an example of the diesel internal combustion



engine of a serial 4-cylinder. The above-mentioned diesel internal combustion engine 31 is stationed so that the so-called common rail type of fuel injection equipment 38 may be provided and an inlet pipe 32 and an exhaust manifold may lap with one side face up and down. The exhaust gas purification catalyst which coats honeycomb support with the catalyst which supported a zeolite and any one of Pt, Rh, and the Pd to the alumina as an NOx purification catalyst 36, and grows into the lower stream of a river of the exhaust pipe which stands in a row in an exhaust manifold is arranged, and the emission temperature sensor is formed in the entrance side. Moreover, EGR is prepared. Fundamentally, based on accelerator opening and the detected rotational frequency, the injection quantity and fuel injection timing are controlled, and the above-mentioned common rail mold fuel injection equipment can control fuel injection timing now according to a control signal especially. Moreover, drawing 11 shows the map of the fuel injection timing set up according to an engine rotational frequency and accelerator opening. In a Diesel engine, as mentioned above, if fuel injection timing is changed, a combustion condition will change and the amount of [ under exhaust air ] particulate will change. If the retard (lag) of the fuel injection timing is carried out as shown in drawing 12 , a particulate amount will increase. Moreover, after main-injection termination, even if it performs the so-called postinjection which performs fuel injection at 100-230 degrees of crank angles, a particulate amount increases. Furthermore, as shown in drawing 13 , even if it increases the above-mentioned EGR rate, a particulate amount increases.

[0066] To the technical problem to which catalyst oxygen poisoning arises by the oxygen in exhaust gas conventionally, and the NOx reduction purification engine performance falls, in the case of the gasoline engine, when the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied was Lean, the method of making it rich periodically and canceling oxygen poisoning was taken. However, by such approach, by making it rich periodically, fuel consumption will increase and will cause aggravation of fuel consumption as a result. Moreover, in the case of the diesel power plant, since the rich operation itself was difficult, the oxygen density under exhaust air could not be reduced fundamentally, but discharge of oxygen poisoning was difficult.

[0067] On the other hand, in the exhaust gas purification system of this example, while the air-fuel ratio of the gaseous mixture which flows into the above-mentioned NOx purification catalyst ( drawing 10 ) continues, Lean is maintained, and the air-fuel ratio had maintained Lean's condition, a particulate component is supplied [ as shown in drawing 5 (A), ] to the above-mentioned NOx purification catalyst. Therefore, according to the exhaust gas purification system of this example, even if it is a diesel power plant, oxygen poisoning can be canceled and the good NOx purification engine performance can be maintained.

[0068] Moreover, drawing 14 is a flow chart which shows an example of the particulate supply control in this example, and increases a particulate amount by carrying out the lag of the fuel injection timing in the exhaust gas purification system of this example. As shown in this drawing, reading of each sensor is performed in step 301. Next, in step 302, it is distinguished whether the increment of number-of-counts C was carried out, and it became larger than the value C0 predetermined at step 303. At step 304, the amendment which carries out 3-degree lag uniformly is added to the basic fuel injection timing according to the engine rotational frequency and accelerator opening which are determined from the fuel-injection-timing map shown in drawing 11 . In addition, basic fuel injection timing is not amended, but the fuel-injection-timing map according to the engine rotational frequency and accelerator opening at the time of a lag is given independently, and, thereby, a lag condition may be acquired. Subsequently, at step 305, it is distinguished whether the increment of number-of-counts C was carried out, and it became larger than the value C1 predetermined at step 306. If a lag condition is continued and it becomes  $C > C1$  until it is set to Yes, the number of counts will be reset at step 308.

[0069] Drawing 15 is a flow chart which shows other examples of the particulate supply control in this example, and increases a particulate amount by making the exhaust air process after ignition termination subinject a fuel. As shown in this drawing, reading of each sensor is performed in step 401. Next, in step 402, it is distinguished whether the increment of number-of-counts C was carried out, and it became larger than the value C0 predetermined at step 403. At step 404, subinjection is carried out in a fuel by the exhaust air process after ignition termination. In addition, although there is especially no convention in the subinjection quantity, about [ 10mm / per 1 cylinder 1 process ]



three are desirable. Subsequently, at step 405, it is distinguished whether the increment of number-of-counts  $C$  was carried out, and it became larger than the value  $C1$  predetermined at step 406. If subinjection is continued and it becomes  $C > C1$  until it is set to Yes, the number of counts will be reset at step 408.

[0070] Drawing 16 is a flow chart which shows the example of further others of the particulate supply control in this example, and increases a particulate amount by exhaust air reflux in the exhaust gas purification system of this example. Moreover, like \*\*\*\*, if drawing 13 shows the relation between exhaust air reflux and the particulate amount under exhaust air and the rate of exhaust air reflux becomes high, a particulate will increase relatively. When it becomes  $C > C0$  at step 503, an exhaust air reflux control valve serves as a close by-pass bulb completely, and an exhaust air reflux control valve usually returns to control in a fixed period.

[0071] As mentioned above, although one example explained this invention to the detail, this invention is not limited to this example and various deformation implementation is possible for it within the limits of the indication of this invention.

[0072]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, specific granular reduction material is written as supplying to desirable suitable timing near an NO<sub>x</sub> absorber and the catalyst metal. The catalyst for exhaust gas purification and exhaust gas purification system which can purify NO<sub>x</sub> efficiently can be offered there being no need of making the air-fuel ratio of exhaust gas into theoretical air fuel ratio - Rich, on the occasion of purification of absorbed NO<sub>x</sub>, and not worsening an internal combustion engine's fuel consumption, and canceling oxygen poisoning.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the discharge mechanism of catalyst oxygen poisoning in this invention.

[Drawing 2] It is the block diagram showing an example of the internal combustion engine which applied the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 3] It is the explanatory view showing the map of the fuel injection timing in the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 4] It is the schematic diagram showing amendment control of the fuel injection timing in the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 5] It is the aging Fig. of the particulate supply in the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 6] It is the flow chart which shows an example of particulate supply control, and the interruption routine performed to desired timing is shown.

[Drawing 7] The calculation routine of fuel injection timing TK is shown, and it is the flow chart of lag-ized control of ignition timing.

[Drawing 8] It is the flow chart of the control which the calculation routine of fuel injection timing TK is shown [ control ], and a fuel is again injected [ control ] in a cylinder, and burns this fuel.

[Drawing 9] It is the mimetic diagram showing the purification mechanism of NOx in this invention.

[Drawing 10] It is the block diagram showing an example of the internal combustion engine which applied the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 11] It is the explanatory view showing the map of the fuel injection timing in the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 12] It is the graph which shows change of the particulate amount in the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 13] It is the graph which shows change of the particulate amount in the exhaust gas purification system of this invention.

[Drawing 14] It is the flow chart of lag-ized control of fuel injection timing.

[Drawing 15] It is the flow chart of the control which a fuel is subinjected [ control ] in a cylinder and burns this fuel.

[Drawing 16] It is the flow chart of exhaust air reflux control.

[Description of Notations]

1 Internal Combustion Engine

2 Piston

3 Combustion Chamber

4 Ignition Plug

5 Inlet Valve

6 Suction Port

7 Exhaust Valve

8 Exhaust Air Port

9 Branch Pipe

10 Surge Tank

- 11 Air Intake Duct
- 12 Air Flow Meter
- 13 Air Cleaner
- 14 Throttle Valve
- 15 Fuel Injection Valve
- 16 Exhaust Manifold
- 17 Exhaust Pipe
- 18 Exhaust Gas Purification Catalyst
- 19 Temperature Sensor
- 20 Rotation Sensor
- 21 Air-fuel Ratio Sensor
- 31 Diesel Internal Combustion Engine
- 32 Inlet Pipe
- 36 NOx Purification Catalyst
- 38 Common Rail Mold Fuel Injection Equipment

---

[Translation done.]

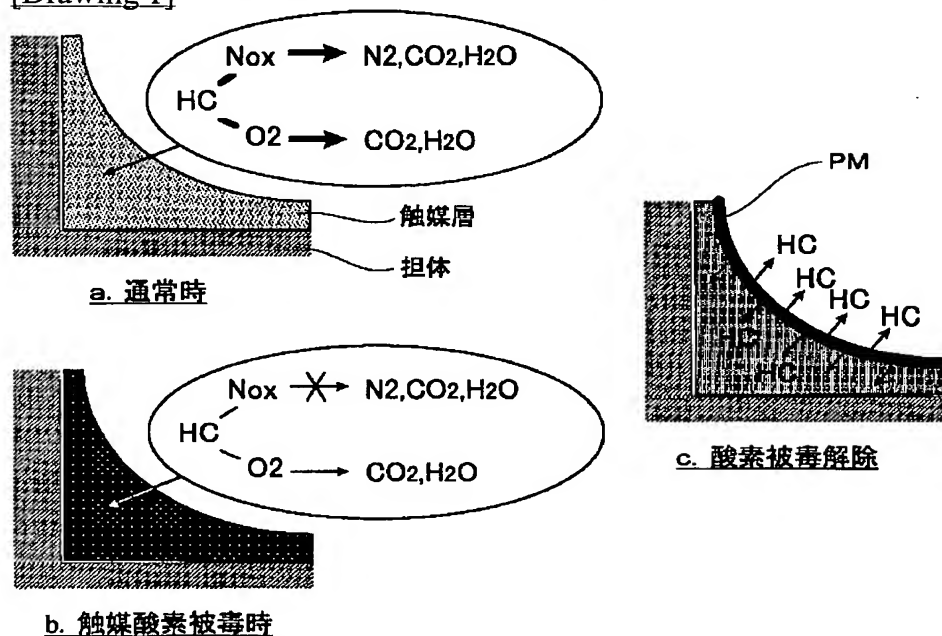
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

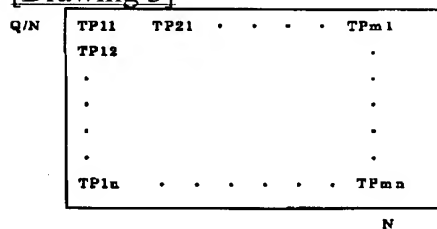
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

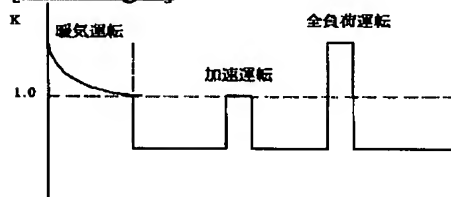
[Drawing 1]



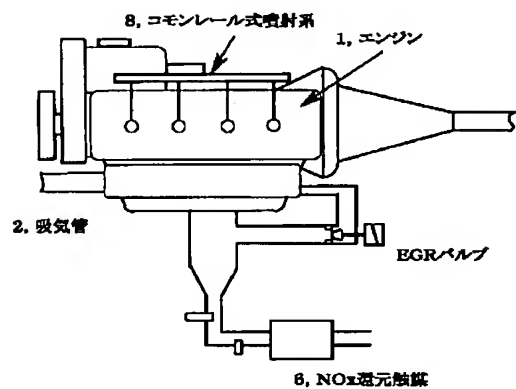
[Drawing 3]



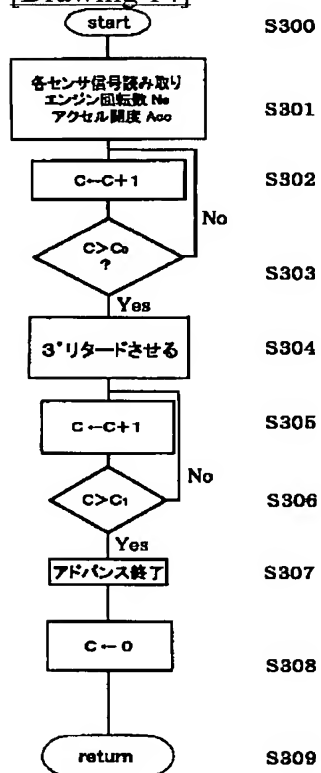
[Drawing 4]



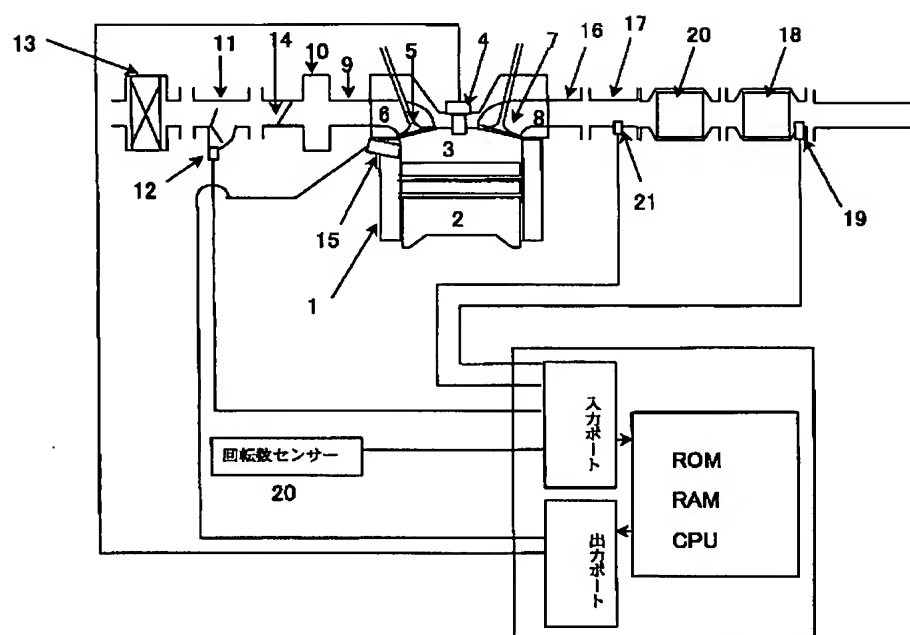
[Drawing 10]



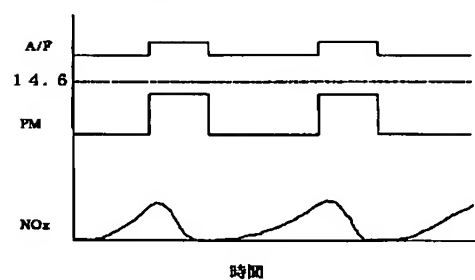
[Drawing 14]



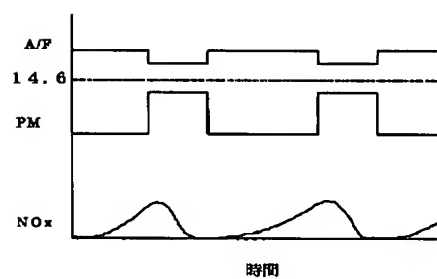
[Drawing 2]



[Drawing 5]  
(A)

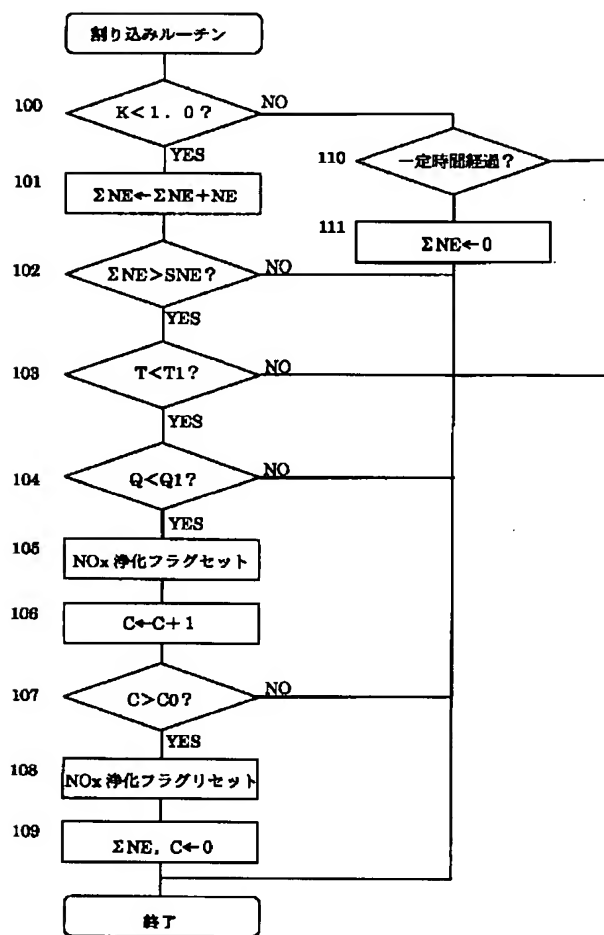


(B)

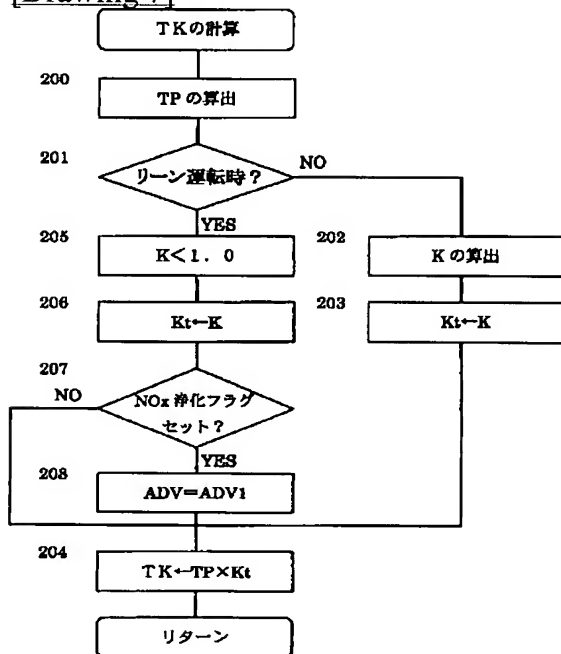


[Drawing 6]

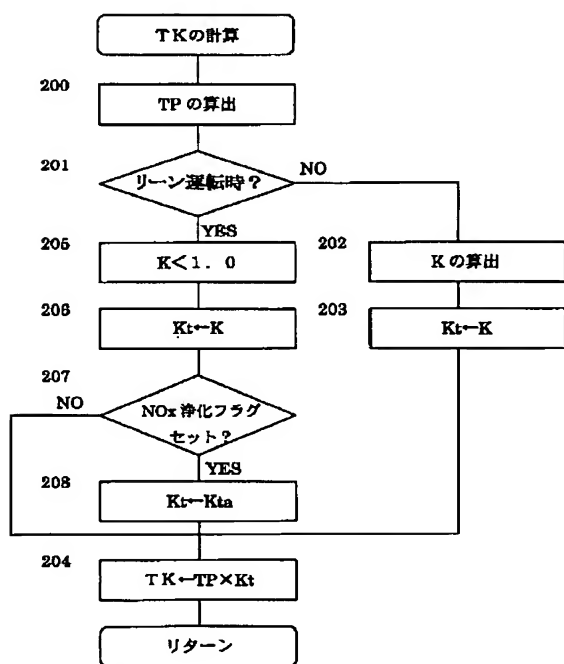




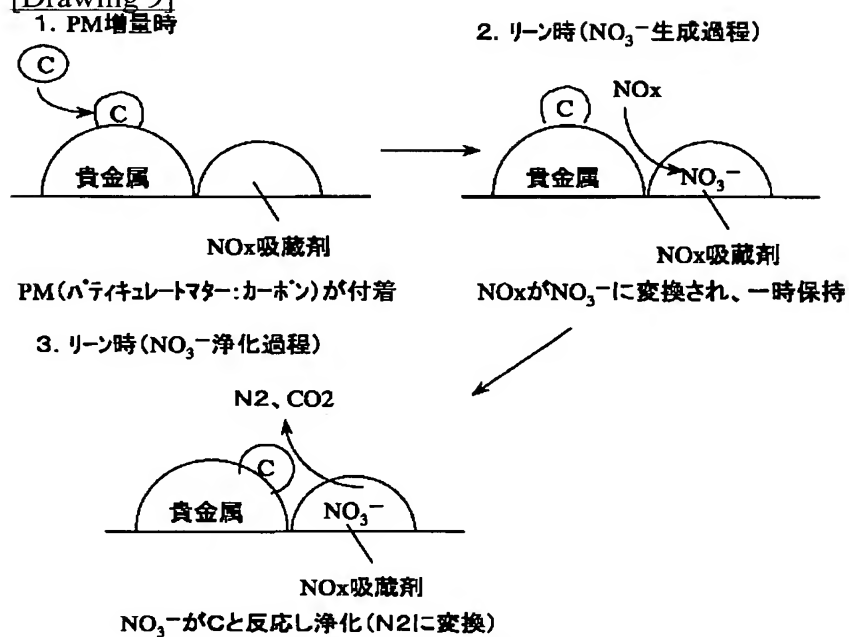
[Drawing 7]



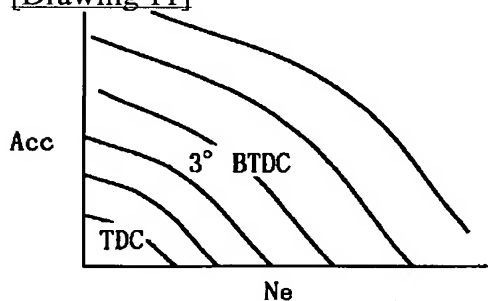
[Drawing 8]



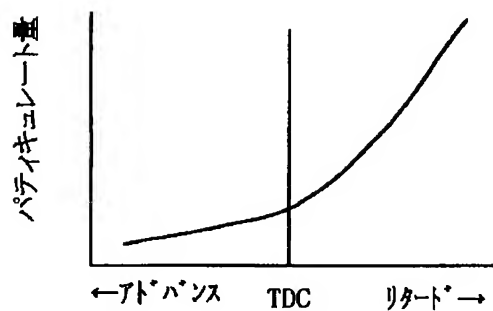
[Drawing 9]



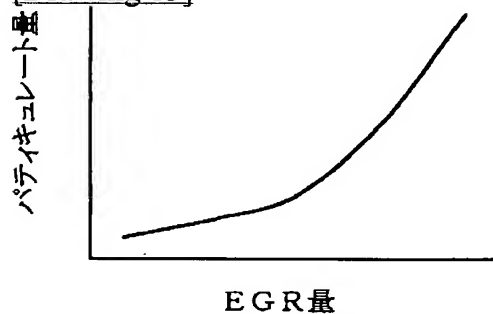
[Drawing 11]



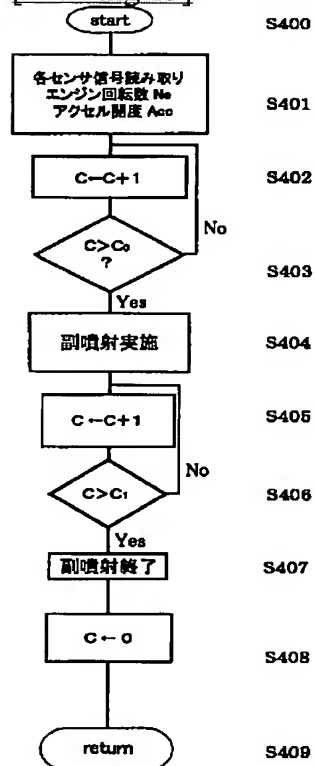
[Drawing 12]



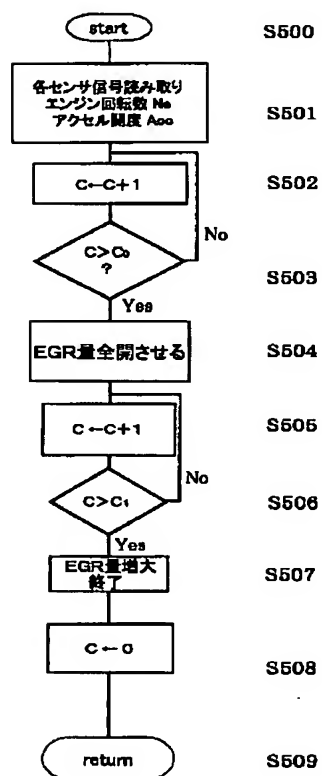
[Drawing 13]



[Drawing 15]



[Drawing 16]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-107720

(P2001-107720A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データコード* (参考)
F 0 1 N 3/20		F 0 1 N 3/20	E 3 G 0 2 2
3/02	3 0 1	3/02	3 0 1 Z 3 G 0 6 2
3/08		3/08	C 3 G 0 9 0
3/10		3/10	A 3 G 0 9 1
3/24		3/24	R 3 G 3 0 1
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-31064(P2000-31064)

(22) 出願日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(31) 優先権主張番号 特願平11-219681

(32) 優先日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 小野寺 仁

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 花木 保成

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システム

(57) 【要約】

【課題】 吸収したNO<sub>x</sub>の浄化に際し、排気ガスの空燃比を理論空燃比〜リッチにする必要が無く、内燃機関の燃費を悪化させず、かつ酸素被毒を解除しつつ、NO<sub>x</sub>を効率よく浄化できる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムを提供すること。

【解決手段】 随時供給可能な固体還元材と、NO<sub>x</sub>吸収材と、貴金属とを含有する排気ガス浄化用触媒である。この排気ガス浄化用触媒を用いて成る排気ガス浄化システムである。NO<sub>x</sub>吸収材と貴金属を組み合わせたNO<sub>x</sub>吸収浄化部と、固体還元材を随時供給できる固体還元材供給手段とを備え、固体還元材をNO<sub>x</sub>吸収浄化部に所望のタイミングで供給し、吸収されているNO<sub>x</sub>由来成分を還元浄化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒において、随時供給可能な粒状還元材と、 $\text{NO}_x$ 吸収材と、貴金属とを含有して成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記粒状還元材が、上記排気ガスの流れによって飛散可能で且つ上記貴金属に対して付着性を有し、上記 $\text{NO}_x$ 吸収材が、上記排気ガス中の $\text{NO}_x$ を $\text{NO}_3^-$ 又は $\text{NO}_2^-$ の形式で保持することを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記粒状還元材が、炭素質材料及び／又はパティキュレートであることを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記粒状還元材が、酸素被毒化を解除する性質を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記 $\text{NO}_x$ 吸収材が、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素及び／又はゼオライトを含有し、上記貴金属が白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記排気ガスの空燃比が常時リーン域にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒を用いて成る排気ガス浄化システムであって、上記排気ガス浄化用触媒の構成成分のうちの $\text{NO}_x$ 吸収材と貴金属を組み合わせて成る $\text{NO}_x$ 吸収浄化部と、上記排気ガス浄化用触媒の構成成分のうちの粒状還元材を随時供給できる粒状還元材供給手段と、を備え、上記粒状還元材を上記粒状還元材供給手段から上記 $\text{NO}_x$ 吸収浄化部に所望のタイミングで供給し、上記 $\text{NO}_x$ 吸収材に吸収されている $\text{NO}_x$ 由来成分を還元浄化する、ことを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項8】 上記 $\text{NO}_x$ 由来成分が上記 $\text{NO}_x$ 吸収材に吸収された量を推定する $\text{NO}_x$ 吸収量推定手段を付加して成り、この $\text{NO}_x$ 吸収量推定手段によって算出された $\text{NO}_x$ 推定吸収量が上記 $\text{NO}_x$ 吸収材の $\text{NO}_x$ 飽和吸収量以下の特定値を超えたときを、上記所望タイミングとして判断することを特徴とする請求項7記載の排気ガス浄化システム。

【請求項9】 上記粒状還元材がパティキュレートであり、上記粒状還元材供給手段が、この内燃機関の点火時期を遅角させ得る点火時期遅角手段であることを特徴とする請求項7又は8記載の排気ガス浄化システム。

【請求項10】 上記粒状還元材がパティキュレートであり、上記粒状還元材供給手段が、この内燃機関の排気

行程でシリンダ内に燃料を噴射して再度燃焼させ得る再燃焼手段であることを特徴とする請求項7又は8記載の排気ガス浄化システム。

【請求項11】 上記粒状還元材がパティキュレートであり、上記粒状還元材供給手段が、排気ガスの排気還流量を制御する手段であることを特徴とする請求項7又は8記載の排気ガス浄化システム。

【請求項12】 上記 $\text{NO}_x$ 吸収浄化部の排気ガス温度を検出する排気ガス温度検出手段を付加して成り、この排気ガス温度検出手段によって検出された排気ガス温度が特定温度よりも低いときに、上記パティキュレートを供給することを特徴とする請求項9～11のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項13】 上記検出された温度が特定温度よりも高いときに、上記排気ガスの空燃比をストイキ～リッチに調整する空燃比制御手段を付加して成ることを特徴とする請求項12記載の排気ガス浄化システム。

【請求項14】 この内燃機関の負荷を検出する負荷検出手段を付加して成り、この負荷検出手段によって検出された負荷が特定負荷よりも低いときに、上記パティキュレートを供給することを特徴とする請求項9～11のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項15】 上記検出された負荷が特定負荷よりも高いときに、上記排気ガスの空燃比をストイキ～リッチに調整する空燃比制御手段を付加して成ることを特徴とする請求項14記載の排気ガス浄化システム。

【請求項16】 上記 $\text{NO}_x$ 吸収浄化部の上流に、三元触媒を配置して成ることを特徴とする請求項7～15のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項17】 上記 $\text{NO}_x$ 吸収浄化部が酸素被毒される期間が、あらかじめ設定された期間を超えたときに、一定期間上記パティキュレートを供給することを特徴とする請求項7～16のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項18】 上記 $\text{NO}_x$ 吸収浄化部の上流に、HC吸着触媒を配置して成ることを特徴とする請求項7～17のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムに係り、更に詳細には、所定の粒状還元材と窒素酸化物吸収材を用い、リーンバーンエンジンなどから排出されるリーンバーン排気ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を効率良く浄化できる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、内燃機関が理論空燃比よりもリーンで運転されている場合、従来の三元触媒では排出される $\text{NO}_x$ の浄化が困難となる。そこで、リーン運転時に排出される $\text{NO}_x$ を吸収する $\text{NO}_x$ 吸収材を備えたN



NO<sub>x</sub>吸収触媒が用いられる。このNO<sub>x</sub>吸収触媒は、空燃比がリーンに設定されたときに排出されるNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>吸収材により吸収し、また、空燃比が理論空燃比又はそれよりリッチに設定され排気ガス中の酸素濃度が低く、且つ還元剤である炭化水素類(HC)及び一酸化炭素(CO)が多いときに、吸収したNO<sub>x</sub>を放出して浄化する。

【0003】しかし、NO<sub>x</sub>吸収触媒に含まれるNO<sub>x</sub>吸収材は、吸収できるNO<sub>x</sub>量に限界があり、空燃比をリーンに設定して長時間運転を継続すると、吸収されなかったNO<sub>x</sub>がそのまま大気中に排出される。そのため、上記リーン運転とリッチ運転を適時繰り返し運転する空燃比制御方法が採られている。また、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されたNO<sub>x</sub>を放出させて浄化するためには、吸収されたNO<sub>x</sub>と当量比のHC及びCOを必要とする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような空燃比制御方法において、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されたNO<sub>x</sub>を放出・浄化すべく、リッチ運転を行ってより多くのHC及びCOを供給することは、内燃機関の燃料消費を増加し、燃費の悪化を招くという課題がある。

【0005】しかも、例えば、NO<sub>x</sub>吸収触媒の上流に三元触媒を配置した場合には、理論空燃比又はそれよりもリッチの運転時に供給されるHC及びCOは、上流に配置した三元触媒によって浄化されてしまい、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されたNO<sub>x</sub>に対する還元剤の供給が当量比よりも不足するため、NO<sub>x</sub>は放出されるものの、その浄化が不完全となり、大気中にNO<sub>x</sub>が排出されてしまう。従って、リーンでNO<sub>x</sub>を吸収し理論空燃比〜リッチでNO<sub>x</sub>を放出する機能を有する排気ガス浄化触媒の上流に、三元触媒を配置した場合には、更に多量の燃料を供給して空燃比をリッチ化しなければならず、上述のような燃費の悪化は更に促進されることになる。

【0006】また、SAE980540、特公平6-16817号公報では、アルカリ金属を燃料へ直接添加して、NO<sub>x</sub>の浄化効率を上げるという技術が開示されているが、燃料中にアルカリ金属のカリウムやナトリウムが存在すると、該アルカリ金属がコーディエライト内部へも熱拡散してしまい、コーディエライト成分と化学反応してコーディエライトの結晶を破壊するおそれがあるという課題がある。このアルカリ金属の熱拡散により、コーディエライトの熱膨張量が増え、熱の影響によりもろくなる傾向があるという課題もある。

【0007】更に、排気ガス中にアルカリ金属を添加するという技術もあるが、スパイク時やストイキ運転時のHC浄化能力の安定的な確保が困難であるという課題がある。排気ガス浄化触媒に担持されたアルカリ金属は、NO<sub>x</sub>吸蔵材として働くが、貴金属に電子的に作用してHC転化率を悪化させる効果も持つ。通常、両者のバランスを考えて触媒設計が行われるが、排気ガス中に連続的

にアルカリ金属が供給されると、運転履歴毎にHC転化率の悪化代が異なり、最終的には、三元成分浄化ウインドウが失われ、上記現象が顕著になってしまう。

【0008】更にまた、リーン運転で触媒を使用し続けると、触媒表面に酸素が吸着し、NO<sub>x</sub>とHCの反応を阻害し、性能を低下させるという課題がある。この酸素吸着被毒を解除する方法として、特開平5-312024号公報及び特開平5-312026号公報には、リッチ運転を利用して、排気中の酸素を減らし、同時に増大するHC及びCOの還元成分により触媒表面の吸着酸素を還元除去する方法が開示されている。しかし、リッチ運転を行うことは、内燃機関の燃料消費が増加し、燃費を悪化させることにつながる。しかも、例えばNO<sub>x</sub>吸着触媒の上流にHC吸着機能を有する触媒を配置した場合には、理論空燃比又はそれよりリッチ運転時に供給されるHCは上流に配置したHC吸着触媒により吸着されてしまい、NO<sub>x</sub>還元触媒表面の酸素被毒解除が不完全になる。従って、NO<sub>x</sub>を還元する機能を有した排気ガス浄化触媒の上流にHC吸着触媒を配置した場合には、より多くの燃料を供給して空燃比をリッチ化しなければならず、上述のように燃費の悪化を招くことになる。

【0009】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、吸収したNO<sub>x</sub>の浄化に際し、排気ガスの空燃比を理論空燃比〜リッチにする必要が無く、内燃機関の燃費を悪化させず、かつ酸素被毒を解除しつつ、NO<sub>x</sub>を効率よく浄化できる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定の粒状還元材を、NO<sub>x</sub>吸収材及び触媒金属の近傍に好ましくは適切なタイミングで供給することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒において、随時供給可能な粒状還元材と、NO<sub>x</sub>吸収材と、貴金属とを含有して成ることを特徴とする。

【0012】また、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記粒状還元材が、上記排気ガスの流れによって飛散可能で且つ上記貴金属に対して付着性を有し、上記NO<sub>x</sub>吸収材が、上記排気ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>又はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の形式で保持することを特徴とし、この場合、上記粒状還元材が、炭素質材料及び／又はパティキュレートであることが好ましい。更に、上記粒状還元材が、酸素被毒化を解除する性質を有することが好ましい。なお、本発明の排気ガス浄化用触媒では、上記排気ガスの空燃比が常時リーン域にあってもよい。

【0013】次に、本発明の排気ガス浄化システムは、上述の如き排気ガス浄化用触媒を用いて成る排気ガス浄

化システムであって、上記排気ガス浄化用触媒の構成成分のうちのNO<sub>x</sub>吸収材と貴金属を組み合わせて成るNO<sub>x</sub>吸収浄化部と、上記排気ガス浄化用触媒の構成成分のうちの粒状還元材を随時供給できる粒状還元材供給手段と、を備え、上記粒状還元材を上記粒状還元材供給手段から上記NO<sub>x</sub>吸収浄化部に所望のタイミングで供給し、上記NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されているNO<sub>x</sub>由来成分を還元浄化する、ことを特徴とする。

【0014】また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記NO<sub>x</sub>由来成分が上記NO<sub>x</sub>吸収材に吸収された量を推定するNO<sub>x</sub>吸収量推定手段を付加して成り、このNO<sub>x</sub>吸収量推定手段によって算出されたNO<sub>x</sub>推定吸収量が上記NO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>飽和吸収量以下の特定値を超えたときを、上記所望タイミングとして判断することを特徴とする。

【0015】更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記粒状還元材がパティキュレートであり、上記粒状還元材供給手段が、この内燃機関の点火時期を遅角させ得る点火時期遅角手段であるか、又はこの内燃機関の排気行程でシリンダ内に燃料を噴射して再度燃焼させ得る再燃焼手段であることを特徴とする。

【0016】更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記NO<sub>x</sub>吸収浄化部の排気ガス温度を検出する排気ガス温度検出手段を付加して成り、この排気ガス温度検出手段によって検出された排気ガス温度が特定温度よりも低いときに、上記パティキュレートを供給することを特徴とする。

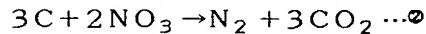
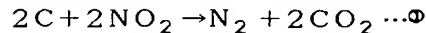
【0017】また、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、この内燃機関の負荷を検出する負荷検出手段を付加して成り、この負荷検出手段によって検出された負荷が特定負荷よりも低いときに、上記パティキュレートを供給することを特徴とする。なお、本発明の排気ガス浄化システムでは、上記NO<sub>x</sub>吸収浄化部の上流に三元触媒を配置してもよい。

【0018】更に、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記NO<sub>x</sub>吸収浄化部が酸素被毒される期間が、あらかじめ設定された期間を超えたときに、一定期間上記パティキュレートを供給することを特徴とする。なお、本発明の排気ガス浄化システムでは、NO<sub>x</sub>吸収浄化部の上流に、HC吸着触媒を配置してもよい。

【0019】

【作用】本発明において、排気ガス中のNO<sub>x</sub>の浄化メカニズムは、必ずしも明らかではないが、現時点では以下のようなものであると推察される。即ち、図9に示すように、まず、粒状還元材（代表的には、炭素分）が貴金属に付着する。また、排気ガスがリーンの際、排気ガス中のNO<sub>x</sub>はNO<sub>x</sub>吸収材に主としてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>又はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の形式で吸収・保持される。そして、貴金属に付着した粒状還元材と、NO<sub>x</sub>吸収材に保持されているN

O<sub>x</sub>由来の成分であるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>又はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とが反応して窒素と二酸化炭素を発生し、このようにして、NO<sub>x</sub>が浄化される。なお、この際の浄化反応は、主に次式で表されるものであると考えられる。



【0020】上述のように、本発明においては、NO<sub>x</sub>の浄化に際し、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収させたNO<sub>x</sub>（詳細にはNO<sub>x</sub>由来成分）を当該NO<sub>x</sub>吸収材外に放出させる必要はなく、この結果、排気ガスの空燃比を理論空燃比〜リッチにする調整する必要がなくなる。よって、NO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>飽和吸収量を考慮しながら、適切なタイミングで所定の粒状還元材を供給してやれば、排気ガスの空燃比を特に制御することなく、代表的には常時リーン状態のままで、良好なNO<sub>x</sub>浄化を実現することができる。

【0021】また、本発明者の知見から、上記粒状還元材は触媒酸素被毒を解除する還元材として用いることもできることが判明しており、その解除メカニズムを、図1に示した。即ち、リーン空燃比領域において、通常時、いわゆるリーンNO<sub>x</sub>触媒では、HCが触媒層でNO<sub>x</sub>及びO<sub>2</sub>と図示したように反応し、NO<sub>x</sub>が浄化される（図1a）。ところが、このような状態が継続すると、触媒表面にO<sub>2</sub>が吸着して酸素被毒が生じ、NO<sub>x</sub>とHCとの反応が阻害され（図1b）、NO<sub>x</sub>浄化性能が低下する。これに対し、本発明では、パティキュレート成分に代表される粒状還元材を供給し触媒に付着させる。このように触媒に付着したパティキュレート成分には、低温から分解してHCを生成するSOF（有機溶媒可溶分）が含まれており、これから生成したHCがO<sub>2</sub>を反応消費して触媒の酸素被毒を解除する。また同様に、パティキュレート成分に含まれる煤等のカーボン分も接触している触媒と燃焼反応を起こし、酸素被毒を解除して、触媒表面を還元する（図1c）。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について詳細に説明する。上述の如く、本発明の排気ガス浄化用触媒は、粒状還元材と、NO<sub>x</sub>吸収材と、貴金属とを含有する。

【0023】ここで、粒状還元材は、還元性を有し、対象となる排気ガス中において固体状態で安定的に存在できれば、特に限定されるものではないが、排気ガス流によってある程度飛行移動可能であり、且つ貴金属に対して付着性を有するものが好ましい。また、かかる粒状還元材は、NO<sub>x</sub>の浄化反応によって消費されるので、随時供給可能であることを要する。具体的には、各種炭素質材料やパティキュレートなどを例示することができるが、排気ガス中での供給の簡便性を考慮すると、これらのうちでも燃料由来のものが好ましく、パティキュレート（煤などのカーボン分やSOF）を特に好適に使用で

きる。

【0024】更に、上記粒状還元材は、本発明の排気ガス浄化用触媒のNO<sub>x</sub>浄化触媒成分が受けた酸素被毒を解除できることが好ましい。上述の如く、リーン域で通常のNO<sub>x</sub>浄化触媒を使用し続けると、触媒表面に酸素が吸着してしまい、NO<sub>x</sub>とHCの反応が阻害されてしまう。しかし、上記粒状還元材を本発明の排気ガス浄化用触媒に供給すれば、上記粒状還元材のうち、特に上記触媒に付着したパティキュレートに含まれるSO<sub>2</sub>が分解されることによりHCが生成され、このHCが上記触媒表面に吸着した酸素を水(H<sub>2</sub>O)や二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)に還元し、酸素被毒が解除されるので、且つ本発明の排気ガス浄化用触媒の寿命も長くすることができる。このような上記粒状還元材から生成されたHCによるNO<sub>x</sub>の浄化は、低排ガス温度、低負荷時に行われており、空燃比をリッチに設定することなく、NO<sub>x</sub>の浄化を行うことができ、燃費効率も維持できる。

【0025】一方、NO<sub>x</sub>吸収材としては、排気ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>又はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の形式で吸収・保持できる材料が好ましく、リーン域でかかる吸収を行うものが良好である。但し、従来のNO<sub>x</sub>吸蔵・浄化法に用いられるものと異なり、吸収したNO<sub>x</sub>を理論空燃比(ストイキ)〜リッチ域で排気ガス中(気相)に放出する必要はない。従って、本発明の排気ガス浄化用触媒は、常時リーン域で運転される内燃機関からの排気ガスに対しても良好なNO<sub>x</sub>浄化を実現し、優れた排気ガス浄化性能を発揮する。

【0026】上記NO<sub>x</sub>吸収材の例としては、ゼオライトや、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類元素及びこれらの任意の組み合わせに係る元素、特にこれら元素の酸化物を挙げることができる。具体的には、ゼオライトについては、Y型、L型、モルデナイト、MF Iゼオライトや、これらのゼオライトに金属を担持したCu-ゼオライト等が挙げられる。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属等については、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)及びセシウム(Cs)のようなアルカリ金属及びこれらの酸化物、バリウム(Ba)及びカルシウム(Ca)のようなアルカリ土類金属及びこれらの酸化物、ランタン(La)及びイットリウム(Y)のような希土類元素及びこれらの酸化物が挙げられ、本発明では、これらの2種以上を任意に組み合わせ用いることができる。本発明の排気ガス浄化用触媒においては、例えば触媒コート層中などに上記アルカリ金属等を担持させることにより、触媒上のみに上記アルカリ金属等を固定でき、担体の一例であるコーディライトへのアルカリ金属等の拡散を防止できる。このようにすれば、上述のような、アルカリ金属を燃料へ直接添加することによる触媒への悪影響を回避することができる。

【0027】また、貴金属としては、三元触媒に通常用

いられる白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)及びこれらの任意の混合元素を用いることができる。

【0028】次に、本発明の排気ガス浄化システムについて詳細に説明する。

(1) 上述の如く、本発明の排気ガス浄化システムは、上記NO<sub>x</sub>吸収材と貴金属を含有するNO<sub>x</sub>吸収浄化部と、上記粒状還元材を随時意図的に供給できる粒状還元材供給手段とを備える。

【0029】ここで、NO<sub>x</sub>吸収浄化部については詳細な説明を省略するが、代表的には、NO<sub>x</sub>吸収材と貴金属及びその他の添加剤を、アルミナなどの高比表面積を有する多孔質基材を介してハニカム状モノリス担体等の一体構造型担体に担持して成る触媒を備えるものである。一方、粒状還元材供給手段としては、上述の粒状還元材を上記NO<sub>x</sub>吸収浄化部に供給できれば特に限定されるものではなく、例えば、対象とする排気ガス系に対する、圧送及び/又は吸引手段と連結している適当な容器に各種粒状還元材を充填したものであってもよい。

【0030】また、本発明において、粒状還元材供給手段の好適形態としては、粒状還元材としてパティキュレートをを用いるパティキュレート供給手段を挙げることができる。かかるパティキュレート供給手段は、内燃機関、特に自動車エンジンでは特別な部材を設置することなく構成可能である。例えば、対象とする内燃機関の点火時期を遅角させることにより、その排気ガス中にパティキュレートを供給することができる。また、排気行程でシリンダ内に燃料を噴射して再度燃焼させることによって、パティキュレートを排気ガス中に供給することができる。よって、このような制御を実行できる要素・部材は、パティキュレート供給手段として機能する。

【0031】また、パティキュレートの供給は排気ガス温度にも影響を受けるため、上記排気ガスを還流すること、いわゆるEGRによって排気ガスの温度を調節して、パティキュレートの供給を制御することも可能である。このようなパティキュレート供給手段を用いる場合には、対象排気ガスの温度を検出できるような温度検出手段を付加することが望ましく、検出温度が、パティキュレートが排気ガス中に安定的に存在し得る温度(以下、「PM存在温度」という)よりも低い場合に、パティキュレートを供給するように制御することが好ましい。

【0032】なお、内燃機関にかかる負荷が増大すると、吸入空気量が増大して排気ガス量やNO<sub>x</sub>濃度が増大し、パティキュレートの供給量も増大するが、余りに過剰のパティキュレートを供給すると、触媒である上記NO<sub>x</sub>吸収浄化部が目詰まりしたり、消費しきれなかったパティキュレートが大気中に放出されてしまうことがある。従って、パティキュレート検出手段を用いる場合には、内燃機関の負荷検出手段を付加することが望まし

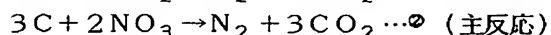
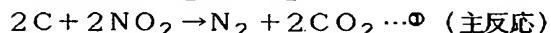
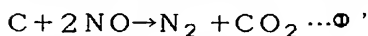
く、検出負荷が、パティキュレートを出ししない負荷値（以下、「PM無放出負荷」という）より低いときに、パティキュレートを供給するように制御することが好ましい。

【0033】本発明の好適形態において、上述のようなNOx浄化のためのパティキュレートの供給の制御は、同時に酸素被毒解除のためのパティキュレートの供給の制御ともなる。従って、上述のような各種制御により供給されたパティキュレートから生成されたHC、煤等のカーボン分やSOFが、上記触媒表面に付着した酸素を還元したり燃焼反応等を起こすことにより、本発明の排気ガス浄化用触媒の酸素被毒を解除できる。

【0034】(2) 本発明の排気ガス浄化システムでは、粒状還元材を粒状還元材供給手段からNOx吸収浄化部に所望のタイミングで供給し、NOx吸収浄化部に吸収されているNOx由来成分を還元浄化する。

【0035】ここで、「所望のタイミング」とは、NOxを浄化すべきときをいい、NOx吸収浄化部のNOx吸収材に吸収されたNOx由来成分を還元浄化すべき時点を意味し、具体的には、排気ガス中のNOxが大気中に放出されるのを回避すべく、NOx吸収材のNOx由来成分吸収量（累積量）が、その飽和吸収量に達した時点という。かかるNOx由来成分飽和吸収量（以下、「NOx飽和吸収量」と略す）は、使用するNOx吸収材についての解析によって予め決定可能であり、また、任意の時点におけるNOx由来成分吸収量も推定可能であり、現実的には、推定されたNOx由来成分吸収量（以下、「NOx推定吸収量」と略す）と、上記NOx飽和吸収量との対比によって、上記所望のタイミングが決定される。代表的には、大気中へのNOx放出を確実に回避すべく、NOx推定吸収量がNOx飽和吸収量以下の特定値を超えた時点が、所望のタイミングとして採用される。

【0036】上述のようなタイミングでNOx吸収浄化部に供給された粒状還元材は、上記作用の項で説明したように、貴金属に付着し、NOx吸収材に保持されているNOx由来成分と次式に示すように反応して窒素と二酸化炭素を発生し、排気ガス中のNOxを浄化する。なお、この浄化の際、排気ガスの空燃比をストイキ〜リッチに制御する必要がないのは上述の通りである。



【0037】以上のように、本発明の排気ガス浄化システムは、対象とする内燃機関の排気ガスが常時リーンであっても良好な浄化性能を発揮するが、排気ガスの空燃比をストイキ〜リッチに調整する空燃比制御手段を付加することも可能である。かかる空燃比制御手段としては、粒状還元材供給手段としてパティキュレート供給手段を採用した場合、付加的に設置された温度検出手段に

よって検出された排気ガス温度がPM存在温度より高いとき、又は付加的に設置された負荷検出手段によって検出された負荷がPM無放出負荷よりも高いときに、空燃比をストイキ〜リッチに調整するように作動するものが好適である。かかる空燃比制御手段を付加し、上記NOx浄化吸収部に、リーン域で排気ガス中のNOxを吸収しストイキ〜リッチで吸収NOxを放出するNOx吸収材と貴金属とを用いると、自動車などの内燃機関における不可避的な暖気、加速及び全負荷運転などにより排気ガスがストイキ〜リッチにされ、この間に吸収NOxの全部又は一部が浄化され得るので、上述した粒状還元材の供給頻度を低減することが可能になる。

【0038】更に、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、NOx吸収浄化部の排気ガス上流側に、三元触媒を設置することが可能であり、かかる付加設置により、排気ガスの浄化効率をいっそう向上することができる。またこの際、三元触媒において、NOx還元に必要なとされる排気ガス中のHC、CO及びH<sub>2</sub>などが消費されても、本発明の浄化システムでは、上述の如く粒状還元材がNOx吸収浄化部に確実に供給されるので、吸収されたNOx由来成分を還元するのに支障を来すこともない。

【0039】(3) 本発明の排気ガス浄化システムでは、NOx吸収浄化部が酸素被毒される期間が、あらかじめ設定された期間を超えたときに、一定期間パティキュレートを供給し、NOx吸収浄化部の触媒表面に吸着した酸素を還元及び燃焼する。

【0040】ここで、「あらかじめ設定された期間を超えたとき」とは、事前に実験で求められた触媒酸素被毒許容時間を超えたときをいい、この期間を経過したときに、上記NOx吸収浄化部の触媒の酸素被毒解除操作が行われる。

【0041】更に、本発明の排気ガス浄化システムにおいては、NOx吸収浄化部の上流に、HC吸着触媒を配置することが可能である。触媒低温時に上記HC吸着触媒に吸着したHCが、触媒暖機過程で放出され、下流の上記NOx吸収浄化部に流入することにより、NOx浄化及び触媒酸素被毒解除の効率を一層向上することができる。またこの際、NOx吸収浄化部において、触媒暖機前に上記HC吸着触媒にHCが吸着されたり、触媒暖機後に放出されたHCがNOx還元消費されても、本発明の浄化システムでは、上述の如く粒状還元材がNOx吸収浄化部に確実に浄化されるので、触媒酸素被毒を解除するのに支障を来すこともない。

【0042】

【実施例】以下、本発明の排気ガス浄化システムを、図面を参照して実施例により更に詳細に説明する。

【0043】図2は、本発明の排気ガス浄化システムを適用した内燃機関の一例を示す構成図である。同図において、符号1は内燃機関、2はピストン、3は燃焼室、

4は点火プラグ、5は吸気弁、6は吸気ポート、7は排気弁、8は排気ポートを示す。吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結されている。また、サージタンク10は吸気ダクト11及びエアフローメータ12を介してエアクリーナー13に連結されており、吸気ダクト11にはスロットル弁14が配置されている。更に、燃料噴射弁15は内燃機関本体のシリンダヘッドに配置され、噴射される燃料は燃焼室3内へ直接噴射される構成となっている。一方、排気ポート8は、排気マニホールド16及び排気管17を介してNOx吸収・浄化機能を有するNOx吸収浄化部18へ連結されている。なお、NOx吸収浄化部18は、上述のようにNOx吸収材と貴金属とを含有している。

【0044】電子制御ユニットはROM、RAM及びCPUを有し、入力ポート及び出力ポートを備えている。エアフローメータ12は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧はAD変換され入力ポートへ入力される。上記NOx吸収浄化部18には、排気ガス温度に比例した出力電圧を発生する温度センサ19が配置され、この温度センサ19からの出力電圧はAD変換され入力ポートへ入力される。入力ポートには内燃機関1の回転数を検知するための回転センサ20が接続されている。また、排気管マニホールド16には空燃比センサ21が接続されており、この空燃比センサ21の出力電圧はAD変換され入力ポートへ入力される。この出力電圧により、NOx吸収機能を有するNOx吸収浄化部18へ流入する排気ガスの空燃比を知ることができる。なお、出力ポートからは制御信号が、対応する駆動回路を介して点火プラグ4及び燃料噴射弁15に送信される。

【0045】通常、図2に示したような内燃機関では、燃料噴射弁から燃料が噴射される時期、即ち燃料噴射時期(TK)は、例えば次式④

$$TK = TP \times K \dots \textcircled{4}$$

(式中のTPは基本燃料噴射時期、Kは補正係数を示す)によって算出される。ここで、基本燃料噴射時期TPは、内燃機関のシリンダ内に供給される混合気の実空燃比を理論空燃比とにするのに必要な燃料噴射時期を表している。また、基本燃料噴射時期TPは、予め実験により求められ、機関負荷となる吸入空気量Qと機関回転数Nの関数として、図3に示したマップ形式で電子制御ユニット内のROMに記憶されている。

【0046】上記補正係数Kは供給される混合気の実空燃比を制御するために用いられる。即ち、上記④式において、 $K = 1.0$ の場合、供給される混合気は理論空燃比となる。また、 $K < 1.0$ になると、供給される混合気の実空燃比は理論空燃比よりも大きくなりリーンとなり、これとは反対に $K > 1.0$ となると、供給される混合気は理論空燃比よりも小さくなりリッチとなる。

【0047】また、この補正係数は内燃機関の運転状態に応じて制御される。図4は上記補正係数Kの制御の概

略図を示している。図4において、内燃機関が暖気中には、補正係数は $K > 1.0$ となり、機関水温が上昇するにつれて補正係数Kが低下する。機関暖気が終了すると、補正係数Kは $K < 1.0$ となり、混合気の実空燃比はリーンに維持される。また、加速運転が行われるとき、補正係数Kはその負荷に応じて、 $K \geq 1.0$ となる。更に機関が全負荷の運転となれば、補正係数Kは $K > 1.0$ となる。よって、本実施例に関する内燃機関では、暖気中、加速及び全負荷運転中以外は、供給される混合気の実空燃比がリーンに維持されることとなる。

【0048】ここで、上述のような内燃機関に従来公知の排気ガス浄化システムを適用した場合を考慮すると、かかる従来公知のNOx吸蔵浄化システムや装置では、内燃機関から排気ガス浄化用触媒(特にNOx吸蔵浄化型触媒)へ流入する排気ガスの実空燃比がリーンのとき、NOxがNOx吸収材に吸収され、流入する排気ガスの実空燃比が理論空燃比又はリッチのとき、吸収したNOxが放出される。従って、従来のNOx吸蔵浄化型触媒では、内燃機関の加速時及び全負荷運転時、即ち流入する排気ガスの実空燃比が理論空燃比又はリッチとされた時に、吸収したNOxを放出して浄化することになる。

【0049】しかし、実際の走行中において、内燃機関の加速及び全負荷運転が行われる頻度が少ない場合、排気ガス浄化触媒(NOx吸蔵浄化型触媒)は、吸収したNOxを放出浄化したとしても十分なNOx放出を行うことができず、NOxの吸収が飽和状態となり、結果としてNOxの吸収が実質的に不可能となる。そこで、従来は、供給される混合気の実空燃比がリーンのときに、周期的・強制的に空燃比をリッチとすることにより、吸収したNOxの放出浄化を促す方法が採られている。ところが、かかる周期的なリッチ化によって、燃料消費量は増大し、結果として燃費の悪化を招いていた。

【0050】これに対し、本実施例の排気ガス浄化システムでは、図5(A)に示すように、上記NOx吸収浄化部18に流入する混合気の実空燃比が継続してリーンを維持しているときには、空燃比がリーンの状態を維持したまま、NOx吸収浄化部18に、粒状還元材の一例であるパティキュレート(PM)を供給する。あるいはまた、図5(B)に示すように、空燃比がややリーンの状態を維持したまま、NOx吸収浄化部18にパティキュレートが供給される。実際の走行中においては、定速走行状態であって、図5(A)は点火時期を遅らせたもの、図5(B)は再度噴射をさせたものに相当する。NOx吸収浄化部18、詳細には貴金属に付着したパティキュレートは、上述したように還元剤として機能し、吸収されたNOx由来成分を浄化する(図9参照)。従って、本実施例の排気ガス浄化システムによれば、流入する混合気の実空燃比をリッチにして燃費を犠牲にすることなく、吸収されたNOx分を浄化することができる。

【0051】次に、本実施例における粒状還元材の供給



制御について詳細に説明する。本実施例においては、パティキュレート（粉体）を粒状還元材として用いるため、粒状還元材供給手段として特別な部材を設置する必要はないが、下記のようなパティキュレート供給制御や内燃機関の運転制御を実施する。

【0052】かかるパティキュレートの供給制御を行うに際しては、NO<sub>x</sub>吸収浄化部18に含まれるNO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>吸収量を推定し、このNO<sub>x</sub>推定吸収量と、当該NO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>飽和吸収量とを基準として各種処理を実行することが好ましい。ここで、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されるNO<sub>x</sub>量は、内燃機関から排出される排気ガスの量と、その排気ガス中のNO<sub>x</sub>濃度に比例する。また、この排気ガスの量は吸入空気量に比例し、NO<sub>x</sub>濃度は内燃機関の負荷に比例する。よって、上記NO<sub>x</sub>吸収量の推定は、吸入空気量と内燃機関の負荷との積の累積値から行うことができる。なお、本実施例の排気ガス浄化システムでは、更に単純化して、機関回転数の累積値によりNO<sub>x</sub>吸収量を推定するが、かかる機関回転数の計測監視手段は、NO<sub>x</sub>吸収量推定手段として機能する。

【0053】図6は、本実施例におけるパティキュレート供給制御の一例を示すフローチャートであり、本実施例の排気ガス浄化システムにおいて所望のタイミングで実行される割り込みルーチンを示している。なお、かかるルーチンは、図2に示した温度センサ19、回転センサ20やエアフローメータ12からのデータ信号に応じた上記電子制御ユニットでの演算により、処理実行される。同図において、まず、ステップ100では、基本燃料噴射時期TPに対する補正係数Kが1.0よりも小さいか否か、即ちリーン空燃比となっているかどうかを判別される。K<1.0のとき、即ちリーン空燃比のときは、ステップ101に進み、現在の機関回転数NEが機関回転数の累積値ΣNEに加算され、新しい累積値ΣNEとなる。

【0054】次に、ステップ102に進み、ΣNEが、予め定められた値SNEよりも大きいかが判別される。このSNEは予め実験により求められており、当該NO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>飽和吸収量以下の特定値（以下、「NO<sub>x</sub>準飽和吸収量」という）に相当する、機関回転数の累積値を示している。なお、NO<sub>x</sub>飽和吸収量は温度によっても変動するが、このSNEは温度条件をも加味したものである。また、上記NO<sub>x</sub>準飽和吸収量は、NO<sub>x</sub>飽和吸収量以下の値であれば問題はないが、大気中への未浄化NO<sub>x</sub>の放出を確実に回避すべく、通常、上記NO<sub>x</sub>飽和吸収量の50～80%の値が採用される。ΣNE≤SNEのとき、即ちその時点におけるNO<sub>x</sub>推定吸収量がNO<sub>x</sub>準飽和吸収量以下のときは、処理サイクルを完了し、ΣNE>SNEのとき、即ちその時点におけるNO<sub>x</sub>推定吸収量が、NO<sub>x</sub>準飽和吸収量を超えたときには、ステップ103へ進む。

【0055】ステップ103では、その時点における排気ガス温度Tがある定められた温度T1よりも小さいか否かが判別される。T≥T1のときには処理サイクルを終了し、T<T1のときにはステップ104へ進む。なお、温度T1は、上述したPM存在温度に対応するが、代表的には、550～650℃である。ステップ104では、内燃機関の吸入空気量Qがある定められた値Q1よりも大きいかが判別される。Q≥Q1のときには処理サイクルを終了し、Q<Q1のときにはパティキュレート成分によるNO<sub>x</sub>浄化フラグがセットされる。なお、吸入空気量Q1は、上述したPM無放出負荷に相当する。また、本実施例において、吸入空気量Q1はエアフローメータ12によって検出されるが、アクセル開度によっても検出できる。

【0056】そして、NO<sub>x</sub>浄化フラグがセットされると、後述するように、パティキュレートがNO<sub>x</sub>吸収浄化部18に供給され、ここに付着したパティキュレートを還元剤として、NO<sub>x</sub>吸収材に吸収されているNO<sub>x</sub>が浄化される（ステップ105）。なお、パティキュレートの供給により、通常、排気ガスの空燃比はリーンの度合いが弱まり、いわば弱リーンとなる。その後、ステップ106では、カウント値Cが1だけインクリメントされる。また、ステップ106では、カウント値Cがある定められた値C0よりも大きくなったか否かが判別される。C≤C0のときには処理ルーチンを完了し、C>C0のときにはステップ108へ進み、パティキュレートによるNO<sub>x</sub>浄化フラグがリセットされる。

【0057】ステップ108でNO<sub>x</sub>浄化フラグがリセットされると、パティキュレートの供給が終了し、NO<sub>x</sub>吸収浄化部18に流入する混合気（排気ガス）の空燃比は、NO<sub>x</sub>浄化フラグセット以前のリーン空燃比（いわば強リーン）に復帰する。そして、ステップ109へ進み、累積回転数ΣNE及びカウント値Cが0とされ、その後、このルーチンを終了する。

【0058】一方、当初のステップ100において、K≥1.0と判断されたとき、即ちNO<sub>x</sub>吸収浄化部18に流入する混合気（排気ガス）の空燃比がリッチであるときには、ステップ110へ進む。ステップ110ではK≥1.0の状態がある定められた時間継続したか否かが判別される。K≥1.0の状態がある定められた時間継続しなかったときには処理サイクルを終了し、K≥1.0の状態がある定められた時間継続したときにはステップ110へ進み、累積回転数ΣNEが0となる。このようなステップ100、110及び111の処理により、内燃機関の加速運転などによるストイキ～リッチ域でのNO<sub>x</sub>放出浄化が十分であったかどうかを判断されるので、NO<sub>x</sub>吸収浄化部18のNO<sub>x</sub>吸収材として、リーン域でNO<sub>x</sub>を吸収しストイキ～リッチで吸収NO<sub>x</sub>を放出する材料を用いた場合には、不要なパティキュレート供給を省略することができる。



【0059】次に、本実施例の排気ガス浄化システムにおけるパティキュレート供給に関連する内燃機関の運転制御について詳細に説明する。図7は、上記<sup>9</sup>式に関する燃料噴射時期TKの算出ルーチンを示し、点火時期の遅角化制御のフローチャートを表している。同図において、ステップ200では、図3に示したマップから基本燃料噴射時期TPが算出される。次に、ステップ201において、内燃機関がリーン燃焼を行うべきか否かが判別される。リーン燃焼を行うべきでないとき、即ち暖機運転、加速運転及び全負荷運転時にはステップ202へ進む。

【0060】ステップ202では補正係数Kが算出される。内燃機関が暖機運転時のとき、補正係数Kは内燃機関の冷却水温の関数となる。よって $K \geq 1.0$ の範囲で冷却水温が高くなると、Kは小さくなる。また、加速運転時のとき、補正係数 $K \geq 1.0$ とされる。更に、内燃機関が全負荷運転時のとき、補正係数は $K > 1.0$ とされる。次に、ステップ203において補正係数Kは $K_t$ とされる。更に、ステップ204において、燃料噴射時期 $TK = TP \times K_t$ が算出される。これにより、内燃機関から排出される混合気は理論空燃比またはリッチとなる。

【0061】一方、ステップ201において、リーン燃焼を行うべき状態であると判別されるときは、ステップ205に進む。ステップ205において、補正係数は $K < 1.0$ とされ、ステップ206において補正係数Kが $K_t$ とされ、ステップ207に進む。ステップ207においては、パティキュレートによるNOx浄化フラグがセットされているか否かが判別される。パティキュレートによるNOx浄化フラグがセットされていないときには、ステップ204に進む。よって内燃機関の排出される混合気はリーンとなる。

【0062】一方、ステップ207において、パティキュレートによるNOx浄化フラグがセットされていると判別されるときは、ステップ208へ進み、内燃機関の点火プラグ4による燃料混合気への点火時期ADVが、予め設定された点火時期ADV1に設定されて点火時期が遅角化され、排出される混合気中にパティキュレートが生成される。これにより、上述したNOx吸収浄化部18にパティキュレートが供給され、貴金属に付着したパティキュレートが還元剤となり、NOx吸収材に吸収されたNOxが浄化される（図9参照）。

【0063】次に、パティキュレート供給に関する内燃機関運転制御の他の例について説明する。図8は、燃料噴射時期TKの算出ルーチンを示し、シリンダ内に再度燃料を噴射し、該燃料を燃焼させる制御のフローチャートを示す。ステップ200～206までは、図7のフローチャートと同様の処理がなされる。

【0064】ステップ207において、パティキュレートによるNOx浄化フラグがセットされていると判別さ

れるとき、ステップ208へ進み、 $K_t$ はリーン運転時の $K_t$ に、点火終了後に更に燃料を噴射するための補正係数 $K_{ta}$ に設定される。これにより、再度燃料が噴射・燃焼されて、排出される混合気中にパティキュレートが生成される。この結果、図7に示した処理と同様に、NOx吸収浄化部18にパティキュレートが供給され、貴金属に付着したパティキュレートが還元剤となり、NOx吸収材に吸収されたNOxが浄化される。

【0065】次に、本発明の排気ガス浄化システムにおける触媒被毒化の解除に関連する内燃機関の運転制御について、詳細に説明する。図10は、直列4気筒のディーゼル内燃機関の一例を示す構成図である。上記ディーゼル内燃機関31は、いわゆるコモンレール型の燃料噴射装置38を具備し、かつ一方の側面に、吸気管32と排気マニホールドとが上下に重なるように配置されている。排気マニホールドに連なる排気管の下流には、NOx浄化触媒36として、ゼオライトとPt、Rh及びPdのいずれか1つとをアルミナに担持した触媒をハニカム担体にコーティングして成る排気ガス浄化触媒が配置されており、その入口側に排温センサが設けられている。また、EGRが設けられている。上記コモンレール型燃料噴射装置は、基本的にアクセル開度と検出された回転数に基づいて、その噴射量及び噴射時期が制御されるものであり、特に噴射時期を制御信号に応じて制御できるようにになっている。また、図11は、機関回転数とアクセル開度に応じて設定されている燃料噴射時期のマップを示している。ディーゼル機関においては、上述のように、燃料噴射時期を変化させると燃焼状態が変わり、排気中のパティキュレート分が変化する。図12に示したように、噴射時期をリタード（遅角）させるとパティキュレート量が増加する。また、主噴射終了後、クランク角 $100 \sim 230^\circ$ で燃料噴射を行ういわゆるポスト噴射を行っても、パティキュレート量は増大する。更に、図13に示すように、上記EGR率を増大させても、パティキュレート量は増大する。

【0066】従来は、排気ガス中の酸素により触媒酸素被毒が生じてNOx還元浄化性能が低下する課題に対して、ガソリンエンジンの場合、供給される混合気空燃比がリーンのときに周期的にリッチにして酸素被毒を解除する方法が採られていた。しかし、このような方法では、周期的にリッチ化することにより、燃料消費量は増大し、結果として燃費の悪化を招くことになる。また、ディーゼルエンジンの場合、リッチ運転自体が困難なため、基本的に排気中の酸素濃度を低減することが出来ず、酸素被毒の解除は困難であった。

【0067】これに対し、本実施例の排気ガス浄化システムでは、図5(A)に示すように、上記NOx浄化触媒（図10）に流入する混合気空燃比が継続してリーンを維持しているときには、空燃比がリーンの状態を維持したまま、上記NOx浄化触媒にパティキュレート成

分を供給する。従って、本実施例の排気ガス浄化システムによれば、ディーゼルエンジンであっても、酸素被毒を解除し、良好な $\text{NO}_x$ 浄化性能を維持することができる。

【0068】また、図14は、本実施例におけるパティキュレート供給制御の一例を示すフローチャートであり、本実施例の排気ガス浄化システムにおいて燃料噴射時期を遅角することによりパティキュレート量を増大させる。同図に示したように、ステップ301において、各センサの読み取りが行われる。次にステップ302において、カウント数Cがインクリメントされ、ステップ303で所定の値 $C_0$ よりも大きくなったか否かが判別される。ステップ304では、図11に示した噴射時期マップから決定される機関回転数とアクセル開度とに応じた基本燃料噴射時期に対し、一律に $3^\circ$ 遅角させる補正を加える。なお、基本燃料噴射時期を補正するのではなく、遅角時の機関回転数とアクセル開度とに応じた燃料噴射時期マップを別に与えておき、これにより、遅角状態を得てもよい。次いで、ステップ305では、カウント数Cがインクリメントされ、ステップ306で所定の値 $C_1$ よりも大きくなったか否かが判別される。Yesとなるまで、遅角状態が継続され、 $C > C_1$ になると、ステップ308でカウント数がリセットされる。

【0069】図15は、本実施例におけるパティキュレート供給制御の他の例を示すフローチャートであり、点火終了後の排気工程に燃料を副噴射させることにより、パティキュレート量を増大させる。同図に示したように、ステップ401において、各センサの読み取りが行われる。次にステップ402において、カウント数Cがインクリメントされ、ステップ403で所定の値 $C_0$ よりも大きくなったか否かが判別される。ステップ404では、点火終了後の排気工程に燃料を副噴射が実施される。なお、副噴射量に特に規定はないが、1気筒1工程当たり $10\text{mm}^3$ 程度が好ましい。次いで、ステップ405では、カウント数Cがインクリメントされ、ステップ406で所定の値 $C_1$ よりも大きくなったか否かが判別される。Yesとなるまで、副噴射が継続され、 $C > C_1$ になると、ステップ408でカウント数がリセットされる。

【0070】図16は、本実施例におけるパティキュレート供給制御の更に他の例を示すフローチャートであり、本実施例の排気ガス浄化システムにおいて排気還流によりパティキュレート量を増大させる。また、上述の如く、図13は排気還流と排気中のパティキュレート量との関係を示したものであり、排気還流率が高くなると相対的にパティキュレートが増大する。ステップ503で $C > C_0$ となったとき、排気還流制御弁が全閉となり、一定期間後に排気還流制御弁が通常制御に復帰する。

【0071】以上、本発明を一実施例により詳細に説明

したが、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、本発明の開示の範囲内において種々の変形実施が可能である。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特定の粒状還元材を、 $\text{NO}_x$ 吸収材及び触媒金属の近傍に好ましくは適切なタイミングで供給することとしたため、吸収した $\text{NO}_x$ の浄化に際し、排気ガスの空燃比を理論空燃比〜リッチにする必要が無く、内燃機関の燃費を悪化させず、かつ酸素被毒を解除しつつ、 $\text{NO}_x$ を効率よく浄化できる排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化システムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における触媒酸素被毒の解除メカニズムを示す模式図である。

【図2】本発明の排気ガス浄化システムを適用した内燃機関の一例を示す構成図である。

【図3】本発明の排気ガス浄化システムにおける燃料噴射時期のマップを示す説明図である。

【図4】本発明の排気ガス浄化システムにおける燃料噴射時期の補正制御を示す概略図である。

【図5】本発明の排気ガス浄化システムにおけるパティキュレート供給の経時変化図である。

【図6】パティキュレート供給制御の一例を示すフローチャートであり、所望のタイミングで実行される割り込みルーチンを示している。

【図7】燃料噴射時期TKの算出ルーチンを示し、点火時期の遅角化制御のフローチャートである。

【図8】燃料噴射時期TKの算出ルーチンを示し、シリンダ内に再度燃料を噴射し、該燃料を燃焼させる制御のフローチャートである。

【図9】本発明における $\text{NO}_x$ の浄化メカニズムを示す模式図である。

【図10】本発明の排気ガス浄化システムを適用した内燃機関の一例を示す構成図である。

【図11】本発明の排気ガス浄化システムにおける燃料噴射時期のマップを示す説明図である。

【図12】本発明の排気ガス浄化システムにおけるパティキュレート量の変化を示すグラフである。

【図13】本発明の排気ガス浄化システムにおけるパティキュレート量の変化を示すグラフである。

【図14】燃料噴射時期の遅角化制御のフローチャートである。

【図15】シリンダ内に燃料を副噴射し、該燃料を燃焼させる制御のフローチャートである。

【図16】排気還流制御のフローチャートである。

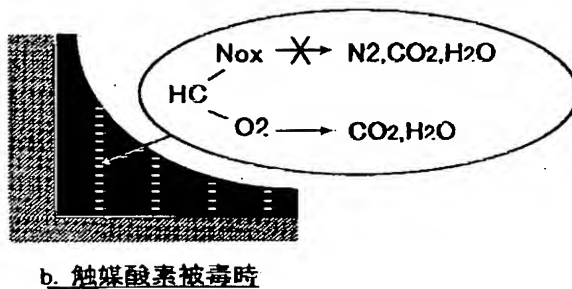
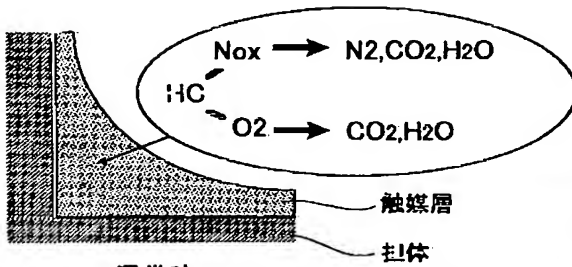
【符号の説明】

- 1 内燃機関
- 2 ピストン
- 3 燃焼室

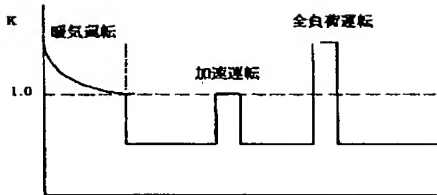
- 4 点火プラグ
- 5 吸気弁
- 6 吸気ポート
- 7 排気弁
- 8 排気ポート
- 9 枝管
- 10 サージタンク
- 11 吸気ダクト
- 12 エアフローメータ
- 13 エアクリーナー
- 14 スロットル弁

- 15 燃料噴射弁
- 16 排気マニホールド
- 17 排気管
- 18 排気ガス浄化触媒
- 19 温度センサ
- 20 回転センサ
- 21 空燃比センサ
- 31 ディーゼル内燃機関
- 32 吸気管
- 36 NO<sub>x</sub>浄化触媒
- 38 コモンレール型燃料噴射装置

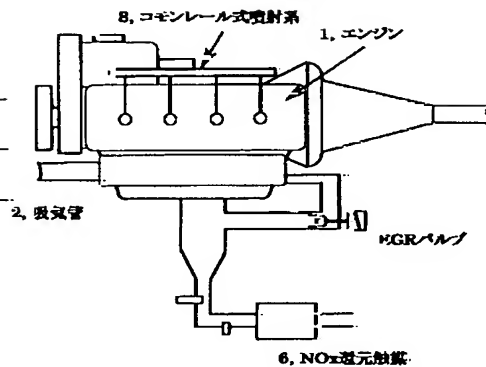
【図1】



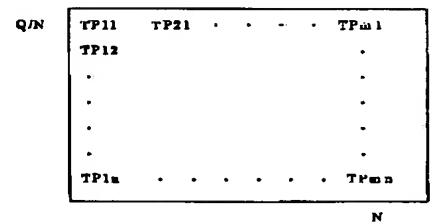
【図4】



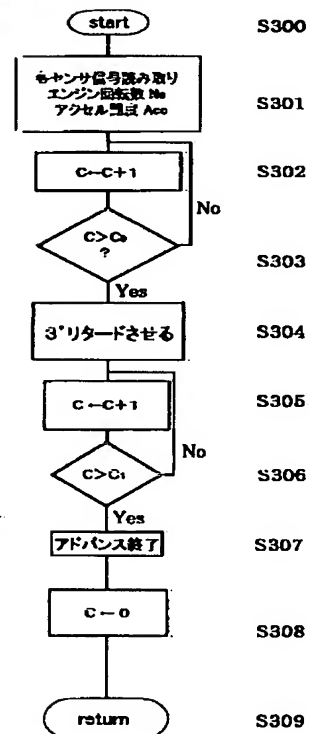
【図10】



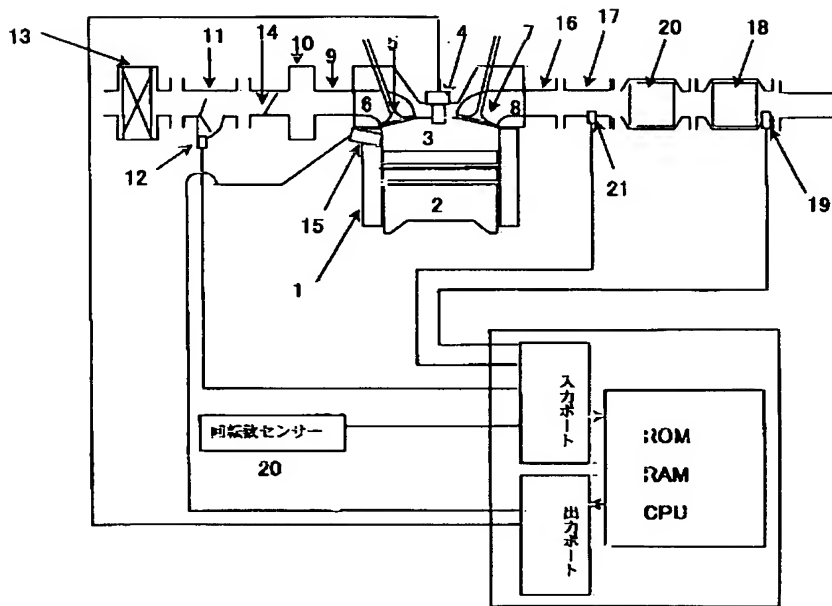
【図3】



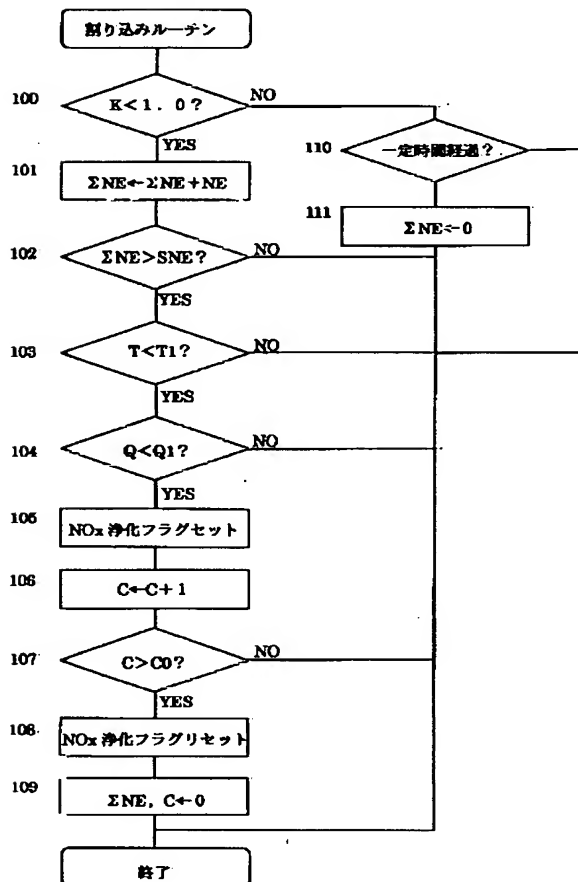
【図14】



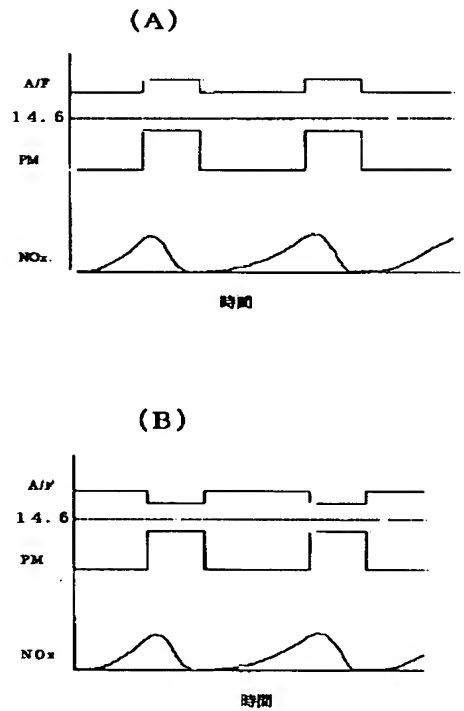
【図2】



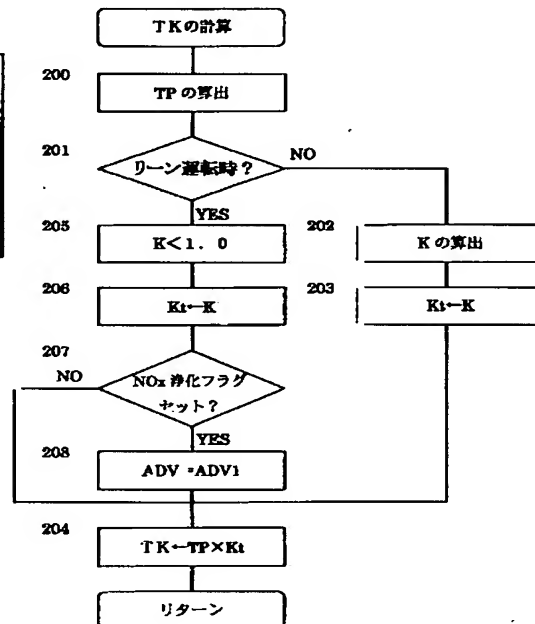
【図6】



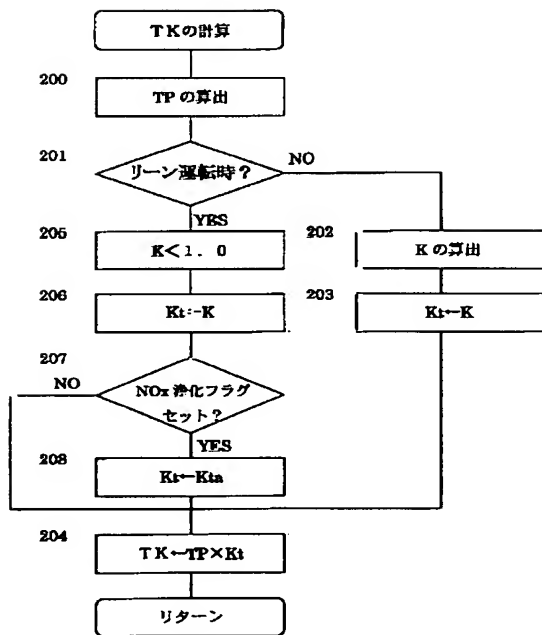
【図5】



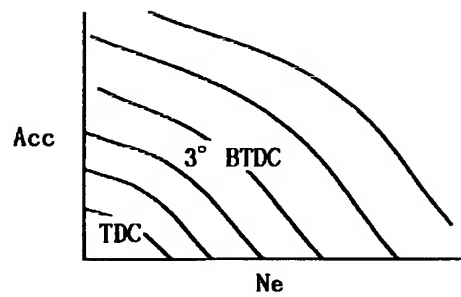
【図7】



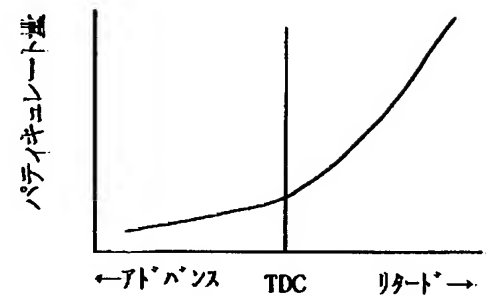
【図8】



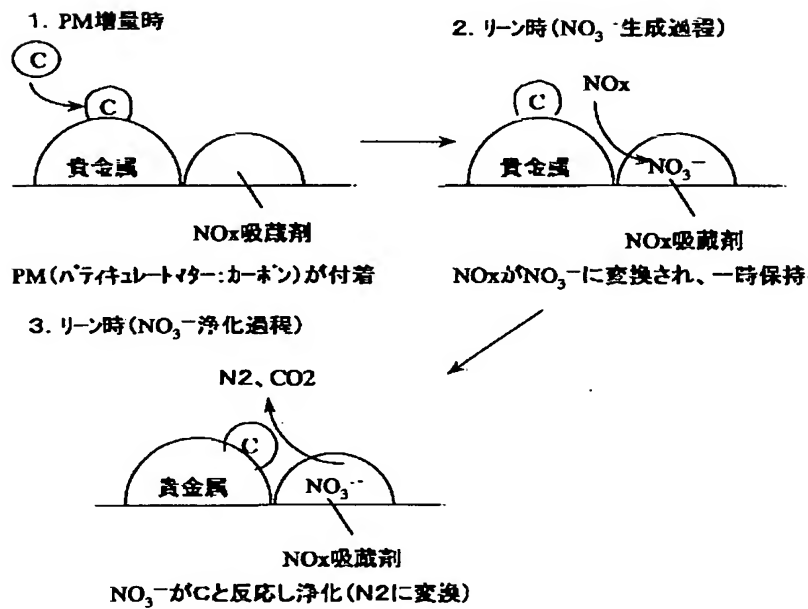
【図11】



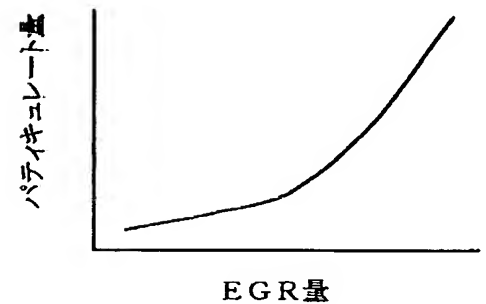
【図12】



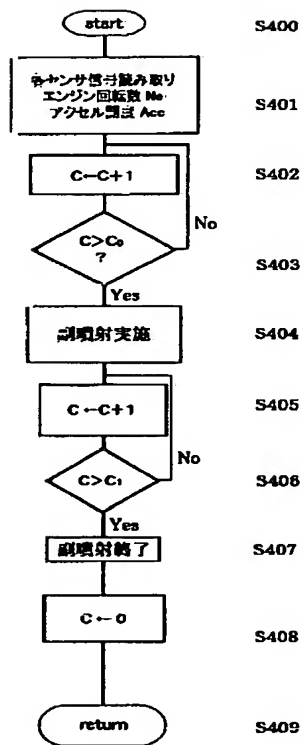
【図9】



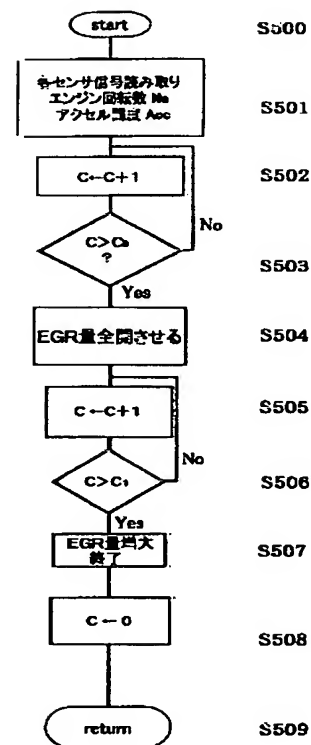
【図13】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	(参考)
F 0 2 D	41/04	3 0 5	F 0 2 D 41/04	3 0 5 A
	41/34			F
F 0 2 M	25/07	5 7 0	F 0 2 M 25/07	5 7 0 J
F 0 2 P	5/15		F 0 2 P 5/15	B

- (72) 発明者 金坂 浩行  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72) 発明者 上條 元久  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72) 発明者 赤間 弘  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72) 発明者 上久保 真紀  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72) 発明者 伊藤 淳二  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

F ターム(参考) 3G022 AA03 AA06 AA07 BA01 BA06  
DA02 GA01 GA05 GA06 GA08  
GA10  
3G062 AA01 AA03 AA06 AA07 BA02  
BA04 BA05 BA06 BA08 CA06  
DA01 DA02 GA01 GA04 GA06  
GA09 GA17  
3G090 DA10 DA12 DA18 DA20 EA06  
3G091 AA02 AA11 AA12 AA17 AA18  
AA24 AA28 AB03 AB05 AB06  
AB09 AB10 BA11 BA14 BA33  
CA16 CA18 CA26 CB02 CB03  
CB05 DA01 DA02 DA10 DB06  
DB08 DB10 DB13 DC01 EA01  
EA03 EA05 EA07 EA17 EA30  
EA34 FA04 FA07 FA11 FA14  
FA16 FA17 FA18 FB01 FB02  
FB10 FB11 FB12 FC02 GA06  
GB01X GB01Y GB02Y GB03Y  
GB04Y GB05W GB06W GB07W  
GB09Y GB10X GB10Y GB17X  
HA08 HA10 HA20 HA36 HA38  
HB05  
3G301 HA01 HA02 HA04 HA06 HA13  
HA16 JA15 JA25 JA26 JA33  
JB09 LA03 LB04 MA01 MA11  
MA18 NA07 NA08 ND01 NE01  
NE06 NE12 NE13 NE14 NE15  
PA01A PA01B PA11A PA11B  
PA17A PA17B PD02A PD02B  
PD11A PD11B PE01A PE01B  
PE03A PE03B